Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

160. BAND, 1. HEFT

MIT 6 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 4. FEBRUAR 1958)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1958

Z. anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

J. F. Bergmann
München, 27 Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 160 **Inhaltsverzeichnis** Heft 1

Originalabhandlungen Seite

Gagliardi, E., und **H. Reimers,** Komplexometrische Bestimmung von Natrium, Kalium und von deren Summe durch Ionenaustausch 1

Jakubke, D., Über die Verwendung des 5-Oxy-4-aza-phenanthrens zur quantitativen Kupferbestimmung. Mit 2 Textabbildungen 6

Malhotra, O. P., and **V. D. Anand,** Estimation of Di- and Tri-Chloracetaldehydes in the Presence of Each Other 10

Häberli, E., Die Bestimmung von metallischen Verunreinigungen in ultrareinem Antimon mit Hilfe der Dithizonmethode 15

Lassner, E., und **R. Scharf,** Zur Abtrennung von Niob, Tantal und Titan in Ferrotantalniob 21

Schuhknecht, W., und **H. Schinkel,** Die flammenphotometrische Bestimmung von Calcium, Strontium und Barium nebeneinander. Mit 1 Textabbildung 23

Drefahl, G., und **A. Geissler,** Untersuchungen über Stilbene. XIV. Mitteilung. Analytische Verwendbarkeit des 4-Stilbenylnitrosohydroxylamins „Styrylkupferron" 34

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

160. BAND

MIT 84 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1958

Alle Rechte vorbehalten
Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages
ist es auch nicht gestattet, einzelne Beiträge oder Teile daraus
auf photomechanischem Wege (Photokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.
Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg
Printed in Germany

Druck: Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften

Inhalt des 160. Bandes

Originalabhandlungen

Seite

Blasius, E., und **G. Lange,** Ionenaustauschermembranen in der präparativen und analytischen Chemie. Mit 9 Textabbildungen 169

Claassen, A., and **L. Bastings,** The Extraction of Ferric Chloride with Methyl Isobutyl Ketone and Amyl Acetate 403

Drefahl, G., und **A. Geissler,** Untersuchungen über Stilbene. XIV. Mitteilung. Analytische Verwendbarkeit des 4-Stilbenylnitrosohydroxylamins „Styrylkupferron" 34

Gagliardi, E., und **H. Reimers,** Komplexometrische Bestimmung von Natrium, Kalium und von deren Summe durch Ionenaustausch 1

Geilmann, W., Die Verwendung der Verdampfungsanalyse zur Erfassung geringster Stoffmengen. I. Das Arbeitsverfahren. Mit 6 Textabbildungen 410

Gottschalk, G., und **P. Dehmel,** Statistik in der chemischen Analyse. II. Die Bewertung praktischer Analysen 161

Gowda, H. S., K. Bhaskara and **G. Gopala Rao,** Vanadametry. Determination of Hydroxylamine; Use of Copper Sulphate as Catalyst 117

Grover, K. C., and **R. C. Mehrotra,** Alkaline Bromine as Volumetric Reagent, Analytical Applications. Part I. Estimation of Ammonia, Urea and Thiourea 267

Grover, K. C., and **R. C. Mehrotra,** Alkaline Bromine as Volumetric Reagent, Analytical Applications. Part II. Estimation of Isopropyl Alcohol and Acetone Singly as well as in Mixture 274

Häberli, E., Die Bestimmung von metallischen Verunreinigungen in ultrareinem Antimon mit Hilfe der Dithizonmethode 15

Hahn, F. L., Schnellverfahren für das Untersuchungslaboratorium. I. Saccharinnachweis — II. Kalkbestimmung 259

Jakubke, D., Über die Verwendung des 5-Oxy-4-aza-phenanthrens zur quantitativen Kupferbestimmung. Mit 2 Textabbildungen 6

Jayarama Reddy, P., D. V. N. Sarma and **Bh. S. V. Raghava Rao,** Separation of Lanthanum from other Cerite Earths excluding Cerium 426

Lassner, E., und **R. Scharf,** Zur Abtrennung von Niob, Tantal und Titan in Ferrotantalniob 21

Lilie, H., und **H. Rosin,** Die photometrische Bestimmung des Aluminiums in legierten Stählen. Mit 6 Textabbildungen 261

Malhotra, O. P., and **V. D. Anand,** Estimation of Di- and Tri-Chloracetaldehydes in the Presence of Each Other 10

Meyer, S., und **O. G. Koch,** Maßanalytische Bestimmung von Phosphor und Arsen in unlegiertem Stahl nach dem Differenzverfahren mit Chinolinammoniummolybdat 253

Michal, J., E. Pavlíková und **J. Zýka,** Die Bestimmung von Silber in Erzen. Mit 1 Textabbildung 277

Mukherji, A. K., and **A. K. Dey,** Sodium Alizarin-3-Sulphonate as a Colorimetric Reagent for the Micro-Determination of Uranium. With 1 Figure in the text 98

Mutschin, A., und **K. Maennchen,** Beiträge zur Kenntnis der Ultrarot-Absorptionsspektren verschiedener Phosphorverbindungen. 2. Mitteilung. Alkalidiphosphate. Mit 14 Textabbildungen 81

Seite

Neu, R., Berichtigung 433

Paulik, F., J. Paulik und **L. Erdey,** Der Derivatograph. I. Mitteilung. Ein automatisch registrierender Apparat zur gleichzeitigen Ausführung der Differentialthermoanalyse der thermogravimetrischen und der derivativ-thermogravimetrischen Untersuchungen. Mit 8 Textabbildungen . . . 241

Paulik, F., J. Paulik und **L. Erdey,** Der Derivatograph. II. Mitteilung. Gewichtsanalytische Mikrodestillationsmethode zur Untersuchung von Flüssigkeiten. Mit 2 Textabbildungen 321

Pendse, G. P., H. D. Bhargava and **B. R. Sant,** Gravimetric Determination of Silver as Silver Chromate 188

Rao, B. S. Krishna, D. V. N. Sarma and **Bh. S. V. Raghava Rao,** A Rapid Method for the Separation of Tantalum from Niobium and of the Mixed Oxides from Zirconia 351

Rao, G. Gopala, and **T. P. Sastri,** Phthalocyanines as Oxidation-Reduction Indicators. Part I. Use of Copper Phthalocyanine Tetrasulphonic Acid (Cu-PTS); Cerimetric Determination of Iron (II) and Ferrocyanide . . 109

Rao, G. Jagga, K. Bhaskara Rao and **G. Gopala Rao,** Volumetric Determination of Mercury (I) with Permanganate 115

Rao, V. Panduranga, and **G. Gopala Rao,** A New Volumetric Method for the Determination of Uranium (VI). Photochemical Reduction with Ether 190

Rockenbauer, W., und **M. Brandenstein,** Eine Methode zur spektrographischen Bestimmung von Selen. Mit 2 Textabbildungen 104

Saxena, R. S., Potentiometric Determination of Lead. With 4 Figures in the text 194

Saxena, R. S., Conductometric Studies on the Composition of Mercuric Ferricyanide Complex. With 4 Figures in the text 353

Schuhknecht, W., und **H. Schinkel,** Die flammenphotometrische Bestimmung von Calcium, Strontium und Barium nebeneinander. Mit 1 Textabbildung 23

Singh, B., S. S. Sahota and **S. Singh,** Sodium Hypochlorite as Volumetric Reagent. I. Determination of Organic Derivatives of Hydrazine 429

Suter, H., und **H. Hadorn,** Mikrobestimmung von Chlorid 335

Szekeres, L., Über die titrimetrische Bestimmung der Bromid-Ionen 198

Szekeres, L., E. Kardos und **M. Rády,** Über die Bestimmung der Jodat- und Perjodationen nebeneinander 401

Vecsernyés, L., Spektrochemische Analyse der Elektronenröhrchen-Kathodennickellegierungen 332

Weiner, R., und **P. Boriss,** Die maßanalytische Bestimmung des Molybdäns. Mit 1 Textabbildung 343

Ziegler, M., O. Glemser und **A. v. Baeckmann,** Die photometrische Bestimmung des Titans durch Extraktion als Tributylammonium-Titan-Sulfosalicylat. Mit 3 Textabbildungen 324

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Literatur (W. Bahrdt und R. Scheer; W. I. Perelman und B. W. Nekrassow; A. Tiselius; A. J. P. Martin; I. M. Kolthoff; F. Feigl; F. Burriel-Martí; G. Charlot; K. Cruse; G. Duyckaerts; J. Debiesse; G. Schwarzenbach; G. Wernimont; M. K. Zacherl; A. H. de Carvalho; R. J. Forbes; G. Margit; A. von Antropoff) 121

Quantitative Beugungs- und Absorptionsröntgenanalyse mit monochromatischem Licht (D. H. Lennox) 122

Seite

Thermische Capillaranalyse (F. J. Lauer; F. J. Lauer) 122
Gaschromatographie (C. Phillips; H. H. Hausdorff; M. J. E. Golay; G. Kyryacos und C. E. Boord; A. T. James und A. J. P. Martin; S. A. Greene und H. Pust; S. A. Greene, M. L. Moberg und E. M. Wilson; R. K. Beerthuis und J. G. Keppler; A. J. P. Martin und A. T. James; S. A. Ryce und W. A. Bryce; G. K. Ashbury, A. J. Davies und J. W. Drinkwater) 123
Gasanalyse (V. A. Kolobichin; V. V. Šalja; H. Kögler, M. Hultschig, J. Fischer und G. Weidenbach; B. F. Dudenbostel jr. und W. Priestley jr.). Mit 1 Textabbildung 125
Herstellung empfindlicher Nachweisstifte für geringe Mengen Phosgen, Blausäure, Chlorcyan und Lewisit (B. Witten und A. Prostak). 126
Analyse der bei der Chlorierung von Oxyden und anderen Verbindungen der Metalle entweichenden Gase (A. S. Berenhard und M. T. Gluškova) . 127
Papierchromatographie (V. Rábek; A. Ensgraber; O. F. Wiegand und A. R. Schrank; K. F. Urbach; A. Lacourt; C. H. Bowden, N. F. Maclagan und J. H. Wilkinson; A. M. Gawienowski; W. G. Duncombe und B. W. E. Peaple; W. Merz; P. Decker; K. Röth). Mit 1 Textabbildung. 127
Fraktionssammler zum Messen genauer Eluatvolumina bei der Säulenchromatographie (D. N. Eggenberger und E. F. Cavanaugh) 131
Fraktionsschneider (J. Bové). Mit 1 Textabbildung 131
Automatisches Absperrventil für Austauschersäulen (C. A. Hewitt; L. Bean). Mit 1 Textabbildung 132
Cellulose-Ionenaustauscher für die Chromatographie (J. Porath; P. Karrer und Mitarb.; C. L. Hoffpauir und J. D. Guthrie) 132
Bestimmung der basischen Gruppen in Austauscherharzen (G. E. Ficken und E. S. Lane) 133
Focussierender Ionenaustausch (E. Schumacher und H. J. Streiff; E. Schumacher und H. J. Streiff; E. Schumacher). Mit 1 Textabbildung . . . 133
Gerät für die konduktometrische Titration mit Hochfrequenz (F. Kupka und W. H. Slabaugh) 134
Potentiometrie (H. B. van der Heijde und E. A. M. F. Dahmen; H. B. van der Heijde; E. Scarano) 134
Coulometrische Titrationen mit Dichromat (D. Monnier und P. Zwahlen; W. D. Cooke und N. H. Furman). Mit 1 Textabbildung 135
Polarographie (M. Kopanica und J. Doležal; J. Heyrovský; I. Smoleř; M. Kalousek; W. Kemula; B. J. MacNulty, G. F. Reynolds und E. A. Terry; J. S. Beveridge und G. F. Reynolds; H. A. Laitinen und C. J. Nyman; B. J. Kaplan; J. V. A. Novák; J. V. A. Novák; J. Heyrovský; R. Kalvoda und J. Macků; J. Heyrovský; J. Heyrovský, J. Heyrovský und J. Forejt; R. Kalvoda; R. Kalvoda; J. Doležal und R. Hofmann; M. Kalousek; L. Treindl; M. Spálenka; G. W. C. Milner und L. J. Slee; D. J. Ferrett und G. W. C. Milner; J. Koryta). Mit 1 Textabbildung . . 136
Polarographische Untersuchung von Ditetrazolium-Salzen (B. Jámbor und E. Bajusz; G. Zemplén, L. Mester und E. Eckhart; B. Jámbor und L. Mester) 141
Bromacidimetrische Titrationen (L. Rosenthaler) 142
Komplexometrische (ÄDTA-)Titrationen (A. J. Barnard jr., W. C. Broad und H. Flaschka) 143
Komplexometrische Titrationen mit Azoxin-Indicatoren (J. S. Fritz, W. J. Lane und A. S. Bystroff) 143
Verwendung von o-Dithiolen in der qualitativen Analyse (R. E. D. Clark; R. E. D. Clark; R. E. D. Clark) 144
Sulfosalicylsäure als Maskierungsmittel (T. Tanaka) 145
IR-spektroskopische Messung der Reaktionspartner für Reaktionen bei hohen Temperaturen (R. Burt und G. J. Minkoff) 146
Kugelrohranordnung für Vakuumdestillationen (A. W. Schrecker) 146
Einfacher Trocknungsapparat (R. K. Maurmeyer und T. S. Ma) 146
Vakuum-Umlaufverdampfer (F. Petuely und N. Meixner) 146

Seite

Apparat zur Fettextraktion im Halbmikromaßstab (P. Wix und J. W. Hopton) 147
Literatur (W. Fresenius und G. Jander; I. P. Alimarin und W. N. Archangelskaja; A. A. Benedetti-Pichler; W. Prodinger; P. Delahay; P. W. Danckwortt und J. Eisenbrand; G. H. Osborn) 358
Spektralanalyse (T. Török; T. Török; W. Schmidt) 361
Flammenphotometrie (H. H. Willard, K. A. van Lente und R. E. van Atta) 361
Bestimmung und Einstellen der Aktivität von Adsorbentien bei der Chromatographie (K. J. Keuning, G. J. van Dijk und M. J. Wiggers de Vries) 362
Ionophoretisch-chromatographische Trennungen (B. M. Turner) 362
Gaschromatographie (R. H. Munch; W. Leithe; K. Wencke; K. Wencke; J. J. Kaufmann, J. E. Todd und W. S. Koski; H. Kögler) 363
Einrichtung zur quantitativen Elution von Substanzen aus Papierchromatogrammen und Elektropherogrammen und zu ihrer Übertragung auf andere Papiere (G. Biserte) 364
Elektrophorese (W. Grassmann und K. Hannig; G. L. Selden und U. Westphal; T. Poch; H. Remky; F. Oehme und K. Selkmann). Mit 1 Textabbildung 365
Stromquelle mit Stromintegration für automatische coulometrische Titrationen (L. E. Smythe; J. S. Parsons, W. Seaman und R. M. Amick; W. D. Cooke und N. H. Furman) 366
Polarographie (K. Koyama und C. E. Michelson) 367
Amperometrische Titrationen (I. Bozsai) 367
Dead stop-Titration (T. Enoki und K. Morisaka; T. Enoki und K. Morisaka) 368
Hochfrequenztitrationen (E. S. Lane; R. W. Stelzner und M. T. Kelley; H. F. Walton und H. A. Smith) 368
Radioaktive Analysenmethoden (C. F. Weiss) 368
Chemische Analyse von Oberflächen durch kernphysikalische Methoden (S. Rubin, T. O. Passell und L. E. Bailey) 369
Relative Rückstreuung der β-Teilchen (R. H. Müller; D. C. Müller; R. H. Müller) 370
Nachweis schwach radioaktiver Strahlungsquellen (J.-L. de Hauss und R. J. Kirry) 370
Vorprüfung für die qualitative Analyse kleiner Mengen anorganischer Substanzen (A. A. Benedetti-Pichler und H. E. Schneider) 371
Prüfung des klassischen Analysenganges der Kationen (F. Burriel-Martí und J. Ramírez-Muñoz) 371
Kontinuierliche, fraktionierte Mikrosublimation (B. Flaschenträger, S. M. Abdel-Wahhab und G. Habib Labib; F. Pregl) 371
Trennung verschiedener Substanzen durch Überführen in Schäume (M. Abribat) 372
Bestimmung von Metallen durch Differentialpolarimetrie (M. Freegarde) 372
Ausführung elektronenmikroskopisch auswertbarer Reaktionen (E. Wiesenberger) 373
Oxydimetrische Titrationen in alkalischen Lösungen (J. Bitskei; J. Bitskei) 373
Neue Metallindicatoren für komplexometrische Titrationen (J. Körbl und R. Přibil; J. Körbl; J. Körbl, R. Přibil und A. Emr; B. Buděšinský; G. Anderegg, H. Flaschka, R. Sallmann und G. Schwarzenbach; H. Diehl und J. L. Ellingboe; J. Körbl, R. Přibil und A. Emr) 374
Mechanismus der Adsorptionsindikation von Metanilgelb (E. Pungor und E. H. Rokosinyi; I. M. Kolthoff; J. Bognár und K. Murguly; E. Pungor und E. Schuleck) 375
Registrierendes Titrierspektralphotometer (R. A. Chalmers und C. A. Walley) 375
N-Bromsuccinimid als oxydimetrisches Reagens zur Bestimmung von Jod, Jodid, Arsen(III) und Isonicotinsäurehydrazid (A. Berka und J. Zýka) 376
Untersuchung der Vorgänge in wäßrigen Jodlösungen (J. H. Wolfenden) 376
Automatische Titrimetrie (J. Haslam und D. C. M. Squirrell; J. Haslam und D. C. M. Squirrell; J. Haslam und D. C. M. Squirrell; F. L. J. van Lamoen und H. Borsten; E. Schröder und K. Thinius) 377

Seite

Überblick über die Methoden der „Volumo-Colorimetrie" und ihre Anwendung in der chemischen Analyse (A. Ionesco-Matiu) 378
Semiquantitative colorimetrische Analyse mit dem Ringofen (H. Weisz; W. J. Stephen; W. Knödel und H. Weisz) 378
Regeneration von Kaliumtetraphenyloborat (H. Reimers; A. Musil und H. Reimers) 378
Neuer Extraktionsapparat (Kiger) 379
Bestimmung der Feuchtigkeit fester Substanzen (R. M. Engelbrecht und S. Drexler) 379
Apparat zur Wasserbestimmung (M. Tryon; T. Barr und J. I. Yarwood). Mit 1 Textabbildung 379
Verwendung des Fischer-Reagenses zur Bestimmung kleiner Wassermengen (A. V. Sokolov, N. K. Michailjan und G. F. Korotajeva) 380

II. Analyse anorganischer Stoffe

Kupfer (S. Je. Kramer und N. V. Tužilina) 39
Trennung der Erdalkalien (G. M. Milton und W. E. Grummitt; G. Leliaert und J. Eeckhaut) 39
Quecksilber (M. D. J. Isaacs, P. Morries und R. E. Stuckey; I. M. Issa, H. Khalifa und M. Hamdy; N. Iritani und T. Tanaka) 40
Trennung des Bors von störenden Ionen (J. D. Wolszon, J. R. Hayes und W. H. Hill; H. Kramer; J. R. Martin und J. R. Hayes; E. Schütz) . 41
Thallium (A. Lipčinsky; W. W. Wendlandt) 41
Analyse von mit ^{14}C markiertem Cyanid (J. D. Moyer und H. S. Isbell; F. L. J. Sixma, H. Hendriks, K. Helle, U. Hollenstein und R. van Ling) . . 42
Polarographisches Verhalten anorganischer Stickstoffverbindungen (J. Mašek) 43
Papierchromatographische Trennung von Ammoniumchlorid, Hydrazin, Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Phenylhydroxylamin (F. H. Pollard und A. J. Banister; F. H. Pollard, J. F. W. McOmie und H. M. Stevens) 43
Tüpfelnachweis von Nitraten (Ph. W. West und P. L. Sarma) 44
Trennung von kondensierten Phosphaten durch Anionenaustausch (M. Matsuhashi; J. Beukenkamp, W. Rieman III und S. Lindenbaum; S. Lindenbaum, T. V. Peters jr. und W. Rieman III) 44
Coulometrische Titration von dreiwertigem Antimon mit elektrolytisch erzeugtem Jod (J. J. Lingane und A. J. Bard; R. J. Myers und E. H. Swift; J. J. Lingane) 44
Direkte colorimetrische Bestimmung von elementarem Schwefel (H. A. Ory, V. L. Warren und H. B. Williams; A. Schoenberg; A. Schoenberg und W. Urban) 45
Polarographische Untersuchung des Natriumdithionits (F. Péter) 45
Volumetrische Sulfatbestimmung (E. E. Archer; G. V. Zavarov) 46
Spektralphotometrische Uranbestimmung (O. A. Nietzel und M. A. de Sesa) 46
Jodid (M. Z. Barakat, M. F. Abd El-Wahab und M. M. El-Sadr) 47
Trennung und Bestimmung von Neptunium-237 und -239 (F. L. Moore; S. A. Reynolds) 47
Eisen (M. Fujimoto; L. Erdey und A. Karsay; L. Erdey und E. Bodor; R. Ruggieri) 48
Kobalt (M. Fujimoto; B. Jaselskis und H. Diehl) 49
Nachweis äußerst geringer Mengen von Nickel (M. Fujimoto; M. Fujimoto) 50
Wasserstoffperoxyd (J. Čelechovský, E. Krejčí und V. Krejčí; J. Bitskei; J. Bitskei) 280
Messung von Tritium in Glasproportionalzählern (D. R. Christman; F. M. Sinex und Mitarb.; K. E. Wilzbach, L. Kaplan und W. G. Brown) . 280
Lithium (H. Gamsjäger, H. Ornig und E. Schwarz-Bergkampf) 280
Natrium, Kalium (F. Hegemann, H. Kostyra und B. Pfab; F. Hegemann und B. Pfab) 281

Seite

Nachweis und Bestimmung von Kalium mit Natriumtetraphenyloborat (M. Muraire; R. Montequi, A. Doadrio und C. Serrano; R. Montequi, A. Doadrio und C. Serrano) 281
Kupfer (L. J. A. Haywood und P. Sutcliffe; P. Sutcliffe; E. Somers und J. L. Garraway; N. Tanaka, M. Kodama, M. Sasaki und M. Sugino) 282
Mikrochemischer Nachweis von Silber (K. Bürger) 283
Gold (F. Vydra und J. Čelikovský) 283
Magnesium (K. Győrbíró, L. Poós und J. Proszt; K. Győrbíró und L. Poós; Z. Ferenczy, A. Almásy und G. Szádecky-Kardoss; L. Debucquet und L. Velluz) 283
Calcium (L. Erdey und A. Karsai; B. M. Tucker; H. Diehl und J. L. Ellingboe) 284
Maskierung und Bestimmung von Quecksilber mit Thiosemicarbazid sowie komplexometrische Bestimmung von Wismut, Blei, Cadmium und Zink neben Quecksilber (J. Körbl und R. Přibil) 285
Röntgenabsorptiometrische Mikrobestimmung von Quecksilber und Jod (J. Leroux, P. A. Maffett und J. L. Monkman) 285
Gallium (J. Szonntagh und J. Rozmanith; S. Zeltzer; G. Challenger; V. I. Lysenko und P. P. Cyb) 286
Elektrometrischer Endpunkt bei der argentometrischen Bestimmung von Cer(IV) (B. R. Sant) 287
Schnellbestimmung kleiner Kohlenstoffmengen in anorganischen und organischen Substanzen (H. Malissa; W. Koch und H. Malissa) 287
Colorimetrische Bestimmung von Rhodaniden oder Cyaniden (W. N. Aldridge; J. R. Hudson und J. R. A. Pollock; F. J. Ludzack, W. A. Moore und C. C. Ruchhoft) 287
Nachweis und colorimetrische Bestimmung von Kieselsäure (H. Fukamauchi, M. Sekiguchi und K. Iiyoshi; H. Fukamauchi, M. Sekiguchi und K. Iiyoshi) 287
Zinn (E. Ružička; E. Ružička; E. Ružička) 288
Blei (Ju. Ju. Lurje und Z. V. Nikolajeva; S. Kotrlý) 288
Zirkonium, Hafnium (I. P. Alimarin und S. S. Alikberov; N. S. Poluektov, L. I. Kononjenko und T. A. Suričan; V. G. Gorjušina und E. V. Romanova; H. Tůma und N. Tietz) 290
Polarographische Bestimmung von Thorium (R. P. Graham und G. B. Larrabee) 292
Phosphate (Y. Takashima; H. W. McCune und G. J. Arquette; K. Gassner; E. Karl-Kroupa) 293
Colorimetrische Bestimmung von Vanadium (F. Bermejo-Martínez und A. Prieto-Bouza) 294
Beiträge zur Analytik und Chemie der Dithionite (E. Schulek und L. Maros) 295
Chrom (S. Kertes und M. Lederer; M. Lefort und M. Lederer; C. Gualandi; R. Klement) 295
Trennung von Co-, Cr- und Ni-Amminkomplexen (C. Bighi und G. Trabanelli L. Cavallero, C. Bighi und G. Trabanelli) 296
Uran (J. S. Wahlberg, D. L. Skinner und L. F. Rader jr.; H. T. Tucker; Ch. V. Banks, K. E. Burke, J. W. O'Laughlin und J. A. Thompson) . . . 297
Fluor (E. Debal, R. Lévy und H. Moureu; S. Megregian; B. B. Baker und J. D. Morrison) 298
Voltammetrie und amperometrische Titration von zwei-, drei und siebenwertigem Mangan an der rotierenden Platinelektrode (I. M. Kolthoff und E. Jacobsen; J. I. Watters und I. M. Kolthoff; G. Goffart, G. Michel und T. Pitance) 299
Eisen (P. Černý; D. G. Hill-Cottingham; D. G. Hill-Cottingham; D. G. Hill-Cottingham; J. Balej und I. Roušar) 300
Photometrische Bestimmungsmethode für Nickel mit Rubeanwasserstoff (L. Farády und A. Jánosi) 301
Röntgenfluorescenzspektrometrische Bestimmung von Palladium, Platin, Rhodium und Iridium (W. M. MacNevin und E. A. Hakkila) 302

Seite

III. Analyse organischer Stoffe

Literatur (R. P. Linstead und B. C. L. Weedon; J. Mitchell jr., I. M. Kolthoff, E. S. Proskauer und A. Weissberger; F. Feigl; H. Röck) 201

1. Elementaranalyse

Mikrobestimmung von aktivem Wasserstoff in organischen Verbindungen (A. F. Colson; A. F. Colson) 203
Stickstoffbestimmung (M. Fukuda; W. Kirsten; R. B. Bradstreet) 203
Mikrobestimmung von Schwefel in organischen Verbindungen (W. H. S. Massie) 204
Mikrobestimmung von Halogenen (W. J. Kirsten) 204
Bestimmung von Fluor in organischen Substanzen (R. Belcher und A. M. G. Macdonald; R. Belcher und J. C. Tatlow) 205
Halbmikromethode zur Bestimmung von Jod in organischen Verbindungen, die auch andere Halogene enthalten(A. Kondo; A. Elek und D. W. Hill) 205
Scheinbare Anomalien bei der Bestimmung des aktiven Wasserstoffs von Chinolacetaten (G. Kainz, O. Polansky, E. Schinzel und F. Wessely; A. Soltys; O. Polansky, E. Schinzel und F. Wessely) 302
Gleichzeitige mikroanalytische Bestimmung des C-, H- und N-Gehaltes organischer Verbindungen mit einer Einwaage (W. Schöniger) 303
Stickstoff (G. M. Gustin; T. S. Ma, R. E. Lang und J. D. McKinley jr). . 303
Direkte Bestimmung von Sauerstoff in organischen Verbindungen (K. Bürger; J. Unterzaucher) 304
Schwefel (W. Zimmermann; A. Dirscherl; J. A. Kuck und E. C. Grim). . 304
Durchführung von Chlorbestimmungen (E. Hintzsche) 305

2. Qualitative und quantitative Analyse

Mikrotitration organischer Verbindungen (W. Somin, E. Kováts, L. H. Chopard-Dit-Jean und E. Heilbronner; W. Simon und E. Heilbronner; W. Simon, D. Meuche und E. Heilbronner; W. Simon; W. Simon und E. Heilbronner; W. Simon; W. Simon und E. Heilbronner) 51
Papierchromatographische Trennung saurer organischer Verbindungen (M. Schmall, E. G. Wollish, R. Colarusso, C. W. Keller und E. G. E. Shafer) 51
Nasse Veraschung von organischen Analysenmaterial (K. Scharrer und H. Munk) 52
Papyrographische Trennung von 3,5-Dinitrobenzoesäureestern aliphatischer Alkohole im Bereich von C_1 bis C_{12} (E. Sundt und M. Winter) . . . 52
Massenspektren von Trimethylsilylderivaten (A. G. Sharkey jr., R. A. Friedel und S. H. Langer; S. H. Langer, S. Cornell und I. Wender) . . . 53
Methoxylbestimmungen (E. v. Rudloff) 53
Elektrolytische Reduktion von Mercaptiden (R. E. Benesch und R. Benesch; R. Consden, A. H. Gordon und A. J. P. Martin; R. Benesch und R. E. Benesch) 53
Bestimmung von Thiolgruppen (R. Benesch und R. E. Benesch; R. E. Benesch und R. Benesch) 54
Bestimmung von Aceton in verdünnter benzolischer und wäßriger Lösung (G. E. Goltz und D. N. Glew) 54
Analyse von Gemischen höherer gesättigter normaler Fettsäuren; Vergleich der „reversed-phase"-Verteilungschromatographie und der Esterfraktionierung (G. A. Garton und A. K. Lough; G. A. Howard und A. J. P. Martin; M. H. Silk und H. H. Hahn) 54
IR-spektrometrische Bestimmung von Peroxypropionsäure und Peroxybuttersäure (E. R. Stephens, P. L. Hanst und R. C. Doerr) 55
Trennung von Polysacchariden durch Zonenelektrophorese (K. W. Fuller und D. H. Northcote; M. Geldmacher-Mallinckrodt und H. Weinland). Mit 1 Textabbildung 55
Analyse von Gemischen der Pyridinbasen (G. Lindner; R. Vignes und P. Chervet; J. Baudet) 56

Seite

Polarographie von Thiazolderivaten (J. Tirouflet und É. Laviron). Mit 1 Textabbildung 57
Nachweis und Bestimmung von Isochinolin und Chinolin nebeneinander (P. M. Maitlis) 57
Fällung von Purinbasen (Jana Grégoire und Jean Grégoire) 58
Colorimetrische Bestimmung der Sialinsäuren (L. Svennerholm) 58
Direkte Titration organischer Verbindungen mit Chrom(II)-sulfat (H. Jucker) 305
Apparat zur nassen Verbrennung von organischen Substanzen und zur Sammlung von Kohlendioxyd (J. L. Rabinowitz; van Slyke und Mitarb.) 306
Coulometrische Bestimmung von Doppelbindungen (H. Flaschka und M. Hochenegger). Mit 1 Textabbildung 306
Bestimmung von Mikrogrammengen phosphorylierender und acylierender Agentien (B. Saville) 307
Mikronachweis für organische Phosphorverbindungen (C. M. Welch und Ph. W. West; F. Feigl; J. W. Robinson und Ph. W. West) 307
Trennung von C_1 bis C_8-Alkoholen (J. W. Spanyer und J. P. Phillips) . . 308
Mikrobiologische, quantitative Bestimmung kleiner Mengen Äthanol und Butanol (B. Rosenfeld) 309
Bestimmungsmethode der Alkalisalze langkettiger Alkylschwefelsäuren primärer Alkohole (J. Renault und J.-A. Gautier) 309
Quantitative Bestimmung langkettiger quartärer Ammoniumverbindungen (R. Neu) 309
Nachweis von Aminen (R. E. Dunbar und J. Knuteson) 310
Potentiometrische Bestimmung des Tetraphenyloborat (TPB)-Anions in seinen Salzen mit organischen Aminen (F. E. Crane jr.; H. V. Malmstadt und E. R. Fett) 310
Aliphatische Amingemische (F. E. Critchfield und J. B. Johnson) 311
Rundpapierchromatographische Trennung der gesättigten Fettsäuren Stearin-, Palmitin-, Myristin-, Laurin- und Capronsäure (T. Barnabas und J. Barnabas) 311
Drei polarographische Bestimmungsmethoden für aromatische Nitroverbindungen (I. Ajtai und Gy. Csányi; H. H. Weber) 312
Papierchromatographie einfacher Phenole, aromatischer Oxycarbonsäuren und aromatischer Oxycarbonsäureamide (H. Bekemeier; D. T. Schmidt und R. Lademann; A. Becher, J. Miksch, P. Rambacher und A. Schäfer) 312
IR-Absorptionsspektren von o- und p-alkylierten Phenolen (S. Tanaka) . 313
Polarographie einiger organischer Verbindungen (H. Satō; H. Satō) . . . 313
Bestimmung von Benzoesäure und Salicylsäure (M. I. Blake) 313
Papierchromatographische Trennung von Benzoesäure, p-Hydroxybenzoesäure und Salicylsäure (L. C. Mitchell) 314
Farbreaktion für Flavonole (H. Pachéco) 314
Polarographie von Phenylketonen (P. J. Elving und J. T. Leone) . . . 315
Beiträge zur organischen Tüpfelanalyse (F. Feigl, V. Gentil und C. Stark-Mayer; F. Feigl und C. Stark) 315
IR-Analyse von Terphenylisomeren (E. L. Colichman, R. F. Fish und G. O. Bjarke) 316
Isomere 4-Phenyl-5-amino-1,2,3-triazole (E. Lieber, C. N. Ramachandra Rao und T. S. Chao) 317

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Bestimmung von Farbstoffen in Nahrungsmitteln (J. F. Williams; J. R. A. Anderson, E. C. Martin und L. C. Lock; A. B. Foster) 59
Nachweis und Bestimmung von Thujon in ätherischen Ölen, Drogen und Drogenauszügen sowie in Muskateller- und Wermutweinen und weinhaltigen Getränken (P. H. Joppien) 60

Seite

Bestimmung von freien und gebundenen Aldehyden mit Hydrogensulfit in Branntweinen (J. F. Guymon und J. A. Nakagiri; P. Jaulmes und J. Dieuzède) 60
Flammenphotometrische Bestimmung von Magnesium (M. J. Pro und R. A. Nelson; M. J. Pro und Mitarb.) 61
Mikrobestimmung von Quecksilber in Äpfeln (D. C. Abbott und E. I. Johnson; A. K. Klein; Analytical Methods Committee) 61
Nachweis von Weichweizenmehlen in Grießen und Teigwaren (M. Matweef; R. Alliot) 62
Charakterisierung der niedermolekularen Stickstoffbestandteile der Milch (R. Schober, W. Christ und W. Niclaus; H. Michl; F. Turba, H. Pelzer und H. Schuster) 63
Titrimetrische Bestimmung der Milchsäure in mit Formalin konservierter Milch (I. Saenz Lascano Ruiz und Y. Prat) 63
Bestimmung der Halbmikrobuttersäurezahl (H. Hadorn und H. Suter; J. Grossfeld) 64
Chromatographische Bestimmung von Aminosäuren in Fischmehl (N. Pérez S. und A. M. Gundlach M.) 64
Bestimmung der Sorbinsäure in biologischen Lösungen (W. Diemair, K. Franzen und A. Sieglitz) 65
Vitamine (P. Zuman; M. Spanyár, M. Kiszel und E. Kevei; R. Pleticha; R. Pleticha; B. C. D. Jansen) 65
Colorimetrische Bestimmung von Äthylenoxyd in Gewürzen (F. E. Critchfield und J. B. Johnson; J. C. Speck jr. und A. A. Forist). Mit 1 Textabbildung 66
Literatur (G. Gassner; J.-A. Gautier) 380
Bestimmung von Blei und Kupfer in organischem Material (Lebensmitteln) (D. Abson und A. G. Lipscomb; E. I. Johnson und R. D. A. Polhill; L. J. Snyder) 381
Bestimmung sehr kleiner Mengen Quecksilber in synthetischen Lebensmittelfarbstoffen (H. Onrust; R. Belz und J. F. Reith) 382
Unterscheidung naturreiner von gezuckerten Weinen und Bestimmung des natürlichen Alkoholgehaltes (H. Rebelein; H. Rebelein) 382
Papierchromatographische Bestimmung von Äpfelsäure (G. Lehongre, H. Tanner und H. Rentschler; P. Flesch und D. Jerchel) 383
Bestimmung der Antioxydantien Propyl-, Octyl- und Dodecylgallat in Ölen und Fetten (H. J. Vos, H. Wessels und C. W. T. Six) 383
Bestimmung der Jodzahl (A. Seher und W. Arends; H. Stähli; H. P. Kaufmann und E. Hansen-Schmidt; H. Sulser) 384
Trennung des Zuckergemischs in Getreidesirup (R. L. Whistler und J. L. Hickson; E. Borel, F. Hostettler und H. Deuel) 385
Trennung und Identifizierung der Inositphosphorsäureester (J. Schormüller und G. Würdig; S. Posternak und T. Posternak) 386
Feuchtigkeitsbestimmung in Stärke (M. Ulmann und F. Schierbaum; M. Ulmann) 386
Fettbestimmung in flüssiger normaler Milch nach der gravimetrischen Methode von Röse-Gottlieb (Internationaler Milchwirtschaftsverband) . . 386
Bestimmung des Eigehaltes in Eierteigwaren (L. Acker und W. Diemair; H. Riffart und H. Keller; H. Hadorn und R. Jungkranz) 387
Vitamine (B. Buděšínský und E. Vaníčková; B. Buděšínský; B. Buděšínský und E. Vaníčková; J. Davídek und V. Šanda; V. Šanda; F. Bro-Rasmussen und W. Hjarde; F. Bro-Rasmussen und W. Hjarde) 388
Mikrobiologische Bestimmung von Vitaminen und Aminosäuren (J. S. Simpson und D. F. Harris) 390
Papierchromatographische Trennung von Farbstoffen, die zur Lebensmittelfärbung zugelassen sind (I. Netto) 390
Bestimmung von Diphenyl in Citrusfrüchten (W. L. Stanley, S. H. Vannier und B. Gentili; J. G. Kirchner, J. M. Miller und E. G. Rice; J. M. Miller und J. G. Kirchner) 391

Seite

Bestimmung des Schalenanteiles von Kakaoerzeugnissen durch Zählung der Sklereiden (H. van Brederode und C. J. Reeskamp) 392
Mikroskopischer Nachweis von Gewürzen und anderen pflanzlichen Elementen in Lebensmitteln (E. Hanssen, R. Ihlenfeldt und G. Florian) . . . 392

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Spektralphotometrische Spurenbestimmung von Zink in Cadmium, Magnesium, Seltenerdmetallen, Beryllium, Eisen, Yttrium und Alkalimetallen (Ch. V. Banks und R. E. Bisque) 67
Spektrophotometrische Bestimmung von Kupfer in Titan (A. J. Frank, A. B. Goulston und A. A. Deacutis; A. R. Gahler; R. H. A. Crawley) 68
Eisen, Stahl (C. U. Wetlesen; C. U. Wetlesen und G. Gran; A. N. Tananajeva; N. M. Popova) 69
Bestimmung des Anatas- und Rutilgehaltes in Titandioxyd (R. A. Spurr und H. Myers) 70
Bestimmung kleinster Mengen Kalium in den als chemische Reagentien dienenden Natriumsalzen (W. K. Kingsley, G. E. Wolf und W. E. Wolfram) 71
Bestimmung geringer Mengen Bor in Fluoriden (W. J. Ross, A. S. Meyer jr. und J. C. White) 71
Trennung und Erkennung der zahlreichen verschiedenartigen Verbindungen in Sulfitablauge (A. C. Shaw und M. Dignam) 71
Halbmikrobestimmung von Bleigehalten von 0,1—5% in Gummi (K. E. Kress; K. E. Kress) 72
Bestimmung von Acetylgruppen in Pektinen und in acetylierten polymeren Kohlenhydraten (E. A. McComb und R. M. McCready) 72
Acetylgehalt von Celluloseacetaten (J. A. Mitchell, C. D. Bockman jr. und A. V. Lee; C. J. Malm, L. J. Tanghe, B. C. Laird und G. D. Smith) . . . 73
Infrarotspektroskopie von Polyisoprenen (J. L. Binder und H. C. Ransaw) . 73
Bestimmung der Carboxylendgruppen von Polyestern (P. Fijolka, I. Lenz und F. Runge) 74
Nachweis und Bestimmung kleiner Mengen Isocyanat in Polymerisaten auf Urethanbasis (K. A. Kubitz) 74
Ermittlungen zum Abbau von Schaumpolsterstoffen auf Polyurethanesterbasis (J. K. Buxbaum) 75
Bestimmung des Gehaltes an monomerem ε-Caprolactam (H. H. Schenker, C. C. Casto und P. W. Mullen) 75
Nachweis von Nervengasen durch Chemilumineszenz (J. Goldenson) . . . 76
Photometrische Bestimmung organischer Phosphorverbindungen (B. Gehauf, J. Epstein, G. B. Wilson, B. Witten, S. Sass, V. E. Bauer und W. H. Rueggeberg; B. Gehauf, J. Epstein; G. B. Wilson, B. Witten, S. Sass, V. E. Bauer und W. H. C. Rueggeberg; B. Gehauf und J. Goldenson) . . 76
Schädlingsbekämpfungsmittel (L. C. Mitchell; L. C. Mitchell; L. C. Mitchell; S. Cohen; L. R. Jones und J. A. Riddick; H. C. Austin jr., F. L. Bonner und E. A. Epps jr.; N. Wright; D. P. Johnson; H. Kaiser und Th. Haag; H. Kaiser u. Mitarb.) 77
Colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen von Aziden (Ch. E. Roberson und C. M. Austin) 78
Quantitative Bestimmung der Küpenfarbstoffe auf der Faser (L. M. Golomb) 79
Literatur (Fachgruppe Wasserchemie d. G. d. Ch.; H. Moritz; A. Mayer und W. J. Price) 147
Wasseruntersuchung (A. A. Christie, J. R. W. Kerr, G. Knowles und G. F. Lowden; B. E. Saltzmann; Ph. W. West und M. Compère; G. B. Morgan, J. B. Lackey und F. W. Gilcreas; H. A. MacKenzie und N. S. Wallace; M. Ishibashi und M. Tabushi; R.-M. Fournier und M. Person) 149
Spektralanalyse von Metallegierungen (H. Diebel und W. Hanle; F. Thorn; H. Diebel und W. Hanle; H. Krempl und G. Scheibe; K. Abresch und H. Zimmermann; E. Stengel, F. J. Haftka und H. Krempl; H. Stallmann) 151

Seite

Spektralanalytische Untersuchung von Lithium, Strontium und Barium (M. A. Notkina und S. M. Solodovnik) 153
Photometrische Bestimmung von Arsen und Phosphor in Kupferlegierungen (H. C. Baghurst und V. J. Norman; D. K. Gullstrom und M. G. Mellon). Mit 1 Textabbildung 153
Photometrische Magnesiumbestimmung (H. Pohl) 155
Spektralanalytische Untersuchung von Silicomanganen (A. B. Šajević und M. A. Perepelkina) 155
Colorimetrische und gravimetrische Siliciumbestimmung in Titan und Titanlegierungen (M. Codell und G. Norwitz; M. Codell, C. Clemency und G. Norwitz) 156
Isotopenmethode für die Bestimmung von Sauerstoff in Titan (A. D. Kirshenbaum und A. V. Grosse) 157
Bestimmung von Molybdän in Titan-Molybdänlegierungen (I. P. Charlamov und P. Ja. Jakovlev) 157
Photometrische Magnesiumbestimmung im Gußeisen mit Kugelgraphit mit Eriochromschwarz T (H. Pohl; H. Pohl; H. Pohl; H. Pohl) 158
Eisen, Stahl (H. Kamada, S. Toda, T. Nishiya; L. V. Zaslavskaja und N. M. Popova; H. Kamada und K. Satō) 159
Verdampfungsmethode zur spektralanalytischen Reinheitsprüfung von Nikkel und Kupfer (A. A. Aripov und L. M. Ivancov) 159
Bestimmung von Mangan in Kupferlegierungen (E. M. Skobec und N. I. Belinskaja) 393
Photocolorimetrische Bestimmung kleiner Kupfergehalte in Legierungen (A. L. Geršuns und Ju. V. Baškevič; J. Hoste) 393
Komplexometrische Bestimmung von Magnesium in Aluminiumlegierungen (L. M. Budanova und R. S. Volodarskaja) 393
Bestimmung kleiner Mengen Thallium, Kupfer, Blei und Cadmium in Indiummetall (J. Doležal; J. Doležal) 394
Spektrochemische Bestimmung von Borspuren in Silicium (G. H. Morrison und R. L. Rupp). Mit 1 Textabbildung 394
Polarographische Bestimmung von kleinen Mengen Barium in Blei (M. Shinagawa, T. Murata und S. Oishi) 396
Bestimmung von Mikrogrammengen Antimon in Blei (N. Matsuura und M. Kojima; Y. Yoshino und M. Kojima) 396
Qualitative und quantitative Analyse von Titanlegierungen (A. M. Ghe und A. R. Fiorentini) 396
Isotopenverfahren zur Bestimmung von Sauerstoff in Chrom (A. D. Kirshenbaum; A. D. Kirshenbaum und A. V. Grosse; A. D. Kirshenbaum, R. A. Mossman und A. V. Grosse) 397
Eisen, Stahl (S. Kimura; W. E. Clarke; G. Venturello und A. M. Ghe; J. E. Paterson; R. B. Hahn und J. L. Johnson; A. D. Melaven; F. Burriel-Martí, V. Hernando-Fernández und J. Rodríguez-Señas; S. Wakamatsu; H. N. Rây und N. P. Bhattacharayya) 398
Analyse von Gemischen aus Luft, Schwefeldioxyd, Schwefeltrioxyd und Schwefelwasserstoff (G. Pannetier und C. Meltzheim). Mit 1 Textabbildung 433
Potentiometrische Titration von Kohlenoxysulfid in Raffineriegasen (D. B. Bruss, G. E. A. Wyld und E. D. Peters) 434
Bestimmung von gelöstem Sauerstoff in Flüssigkeiten (A. Dammers de Klerk und B. Boot-Meurs; H. W. Deinum und J. W. Dam). Mit 1 Textabbildung 434
Zusammenfassende Darstellung über die spektrographische Analyse von Metallen (J. O. Lay) 435
Photometrische Chrombestimmung in Aluminium und Aluminiumlegierungen (E. Szczesny) 435
Aluminiumbestimmung in Aluminium-Eisenlegierungen (J. V. Gilfrich) . . 435
Polarographische Bestimmung von Arsen in sulfidischen Zinkerzen und in Zinkmetall (R. E. Coulson) 436

Seite

Bestimmung kleiner Mengen Zinn in Erzen (L. B. Ginsburg und Z. P. Škrobot) 437
Bestimmung von Thorium in Silicatgesteinen und in Erzen (F. S. Grimaldi, L. B. Jenkins und M. H. Fletcher; M. H. Fletcher, F. S. Grimaldi und L. B. Jenkins) 438
Analyse von Ilmenit und Titanweiß (T. Tanaka; T. Tanaka) 439
Photocolorimetrische Bestimmung von Chrom (A. M. Pinus) 440
Bestimmung von kleinen Mengen Uran in Erzen oder Phosphatgesteinen (H. Kurama, Y. Ishihara, B. Kominami, T. Ishikawa und J. Ito) . . . 440
Bestimmung von Calcium- und Magnesiumoxyd in Eisenerzen (Y. Endo, H. Tanihara und K. Hattori) 440
Analyse von Kupfer- und Bleischmelzschlacken (S. Ju. Fainberg, A. A. Bljachman und S. M. Stankova; V. I. Kuznecov, G. G. Karanovič und D. A. Drapkina) 441
Flammenphotometrische Bestimmung des Kaliums in Natriumsalzen (A. M. Fišer und A. I. Finkelštein) 442
Analyse eines Gemisches der Vanadiumoxyde (P. P. Machovka) 442
Bestimmung von Schwefelsäure in Kupferbädern (L. Moore; K. A. Wickham; L. Moore) 443
Bestimmung von Borsäure in Vernickelungsbädern (K. A. Nakladova) . . 443
Schnellbestimmung von freier Säure, Eisen, Chrom und Flußsäure in einer Flußsäure-Salpetersäure-Metallbeizlösung (K. Mukaewaki) 443
Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln (J. A. Brabson und W. D. Wilhide; P. M. Shuey; H. V. Malmstadt und E. R. Fett) 443
Maßanalytische Bestimmung von Wasser in Alkoholen (E. L. Smith; J. Koskikallio) 444
Bestimmung geringer Mengen Wasser in Essigsäure (M. N. Das; W. Seaman und E. Allen) 444
Bodenuntersuchung (C. K. Hankock und R. L. Burdick; W. M. Shaw) . . . 445
Bestimmung von Natrium und Kalium in pflanzlichem Material (S. Watanabe und N. Yamagata) 445
Polarographische Bestimmung von Kupfer, Zink und Mangan in Pflanzenaschen (K. Yamamoto) 445
Empfindlichkeit der flammenphotometrischen Magnesiumbestimmung in Pflanzenmaterial (K. E. Knutson) 446
Bestimmung von Fluoriden in Pflanzengeweben, Luft und Wasser (J. Gwirtsman, R. Mavrodineanu und R. R. Coe; R. Mavrodineanu und R. R. Coe; R. Mavrodineanu und J. Gwirtsman). Mit 1 Textabbildung 446
Anwendung der Differentialthermoanalyse bei der Kohlenuntersuchung (H. Kirsch) 448
Quantitative Trennung und Bestimmung von Mono-, Di- und Tristearinen in Mineralöl (L. J. Ravin, R. J. Meyer und T. Higuchi) 448
Colorimetrische Bestimmung von in Mineralöl gelösten Cellulosederivaten (E. P. Samsel und J. C. Aldrich) 449
Polarographische Bestimmung der Methylenblauzahl hochcarboxylierter, regenerierter Cellulosen (I. Rusznák, I. Králik und K. Fukker) 449
Anwendung der Polarographie bei der Verfolgung von Polymerisationsprozessen (M. N. Platonova) 449
Bestimmung von Phthalsäureanhydrid in Glycerinphthalsäure-Ölfarben (Alkydharzen) (M. L. David) 450
Qualitative Analyse anionischer oberflächenaktiver Substanzen im Halbmikromaßstab (H. Holness und W. R. Stone) 450
Gummi (E. P. Cheraskova, N. A. Ochapkina und V. N. Provorov; J. W. H. Zijp; J. W. H. Zijp, J. W. H. Zijp, J. W. H. Zijp) 450
Zerlegung von Kohlenwasserstoff-Gemischen mit Hilfe adsorptiver und präparativer Methoden und deren Anwendung auf Wachse (G. Spengler und G. Hauf; G. Spengler und E. Wöllner; W. Heßler und G. Meinhardt; W. Graßmann und G. Deffner) 452

Seite

Nachweis von aromatischen Oxysäuren neben ihren Estern und Phenolen in pflanzlichen Extrakten aus den UV-Absorptionsspektren (L. Jurd) . . 452
Bestimmung von Phytin (J. Schormüller, R. Höhne und G. Würdig; R. A. McCance und E. M. Widdowson; F. Feigl, P. Krummholz und H. Hamburg; R. Hill) 453
Standardbestimmung von Chlorophyll (Ch. S. Yentsch) 453
Bestimmungsmethoden von Phytol und Phytadien (E. Knobloch, F. Jančík, V. Janata, E. Kraus, D. Němcová und Z. Bacík) 454

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Anwendungsmöglichkeiten der Polarographie in der Pharmazie (V. Volková) 79
Beispiele zur Anwendung der Polarographie in der pharmazeutischen Industrie (E. Knobloch; E. Knobloch und E. Svátek) 80
Nachweis von Cholin durch Papierchromatographie bei einigen Arzneipflanzen (R. Paris und H. Moyse-Mignon) 80
Beurteilung von Zahnpflegemitteln mit Hilfe der Schaumkraftzahl (H. Wehle O. Meyer; G. Mylius) 80
Farbreaktion zum Nachweis von einen isocyclischen Sechsring enthaltenden Barbituraten und Hydantoinen (G. Brockelt) 160
Analytik der Äthylcrotylbarbitursäure (Kalypnon) (W. Horsch) 160
Colorimetrische Bestimmung von Novocain, Anästhesin und von verschiedenen Sulfonamiden (E. Zöllner und G. Vastagh) 206
Nachweis einiger Sympathicomimetica auf Papierchromatogrammen (H. C. Skaliks; D. Müting) 206
Alkaliode (H. Bräuninger und L. Honerjäger; L. Molnár; J. Büchi und H. Schumacher; J. Holubek und J. Volke; C. Mathis und P. Duquénois; R. C. D'Alessio-de-Carnevale-Bonino; J. A. Gordon und D. J. Campbell) 207
Prüfung von Gummistopfen für Infusions- und Ampullenflaschen auf Beständigkeit gegen wäßrige Lösungen (K. G. Krebs und W. Wetzel; K. G. Krebs und W. Wetzel) 317
Anwendungsbeispiele der Amperometrie in der Arzneimittelanalyse (G. Bozsai; E. Schulek und P. v. Villecz) 318
Komplexometrische Bestimmung des Zinks, Bleis und Quecksilbers in offizinellen Salben (B. Schmitz) 319
Bestimmung von Chlorkresol (W. T. Wing; W. T. Wing) 319
Einfache und genaue Schnellmethoden zur Bestimmung von Sulfonamiden (L. Kum-Tatt) 319
Anthrachinon-Bestimmung in Drogen (H. Auterhoff; H. Auterhoff) . . . 320
2-Methyl-4-amino-5-aminomethylpyrimidin (C. W. Pifer und E. G. Wollish; S. Mizukami, T. Amano und S. Sakamoto) 320
Identifizierung von Glucosulfonum (H. de Vries) 320
Säure-Base-Titration in nichtwäßrigen Medium und ihre Anwendung auf pharmazeutisch- verwendete Verbindungen (H. Bräuniger und L. Honerjäger) 454
Alkalimetrische Bestimmung pharmazeutisch wichtiger organischer Basen (J.-A. Gautier, J. Renault und F. Pellerin; J.-A. Gautier, J. Renault und F. Pellerin; J.-A. Gautier und F. Pellerin) 455
Colorimetrische Bestimmung von organischen Basen (M. Horioka; M. Horioka) 455
Bestimmung von Bromoform in verschiedenen Arzneimitteln (V. Volková und F. Icha) 456
Bestimmung von cis-β-Methoxy-α-äthoxymethylacrylonitril (B. Buděšínský und E. Vaníčková) 456
Papyrographie von Senfölen in Pflanzen (P. Delaveau; P. Delaveau) . . . 457
Mikrochemische Identifizierung von Barbitalen als Kupferammoniakkomplexe (H. M. Romijn) 457
Analyse von Barbituraten (A. Jindra und F. Balák) 457
Titrimetrische Bestimmung von äthylcrotylbarbitursaurem Natrium (Kalypnon-Natrium) (W. Horsch; W. Horsch) 458

Seite

Titrimetrische Bestimmung von Arbutin in Bärentraubenblättern (R. Fried) 458
Polarographische Bestimmung von Zimtaldehyd in der Zimtrinde (G. Dušinský; M. Tyllová und Z. Gruntová) 459
Bestimmung von Linalol in ätherischen Ölen (Essential Oil Sub-Committee im britischen Analytical Methods Committee; M. L. S. Glichitch; A. T. Fiore; Essential Oil Sub-Committee) 459
Analyse von Cumarinverbindungen in Citrusölen (W. L. Stanley und S. H. Vannier; J. M. Miller und J. G. Kirchner) 460
Polarographische Bestimmung von Menadion (J. C. Jongkind, E. Buzza und S. H. Fox; W. R. Lewis und F. W. Quackenbush) 460
Papierchromatographischer Nachweis von Methylarbutin neben Arbutin (G. Wagner und M. Böhm; G. Wagner) 461
Chromatographische Trennung der Vitamine A und D in pharmazeutischen Präparaten (H. Tschapke und H. Plessing; H. Tschapke und H. Plessing) 461
Identifizierung der Lokalanaesthetica (M. Brandstätter-Kuhnert und H. Grimm) 462
Verwendung von Oxycellulose zur Trennung der Wirkstoffe und der Bacteriostatica in wäßrigen Injektionslösungen (D. A. Elvidge, K. A. Proctor und C. B. Baines) 462

4. Analyse von biologischem Material

Literatur (H. Linser und O. Kiermayer; M. Büchner und H.-Ch. Gabsch; D. Glick; N. L. Allport und J. W. Keyser; K. Scharrer) 209
Calciumbestimmung in biologischen Flüssigkeiten (G. R. Kingsley und O. Robnett; F. Yanagisawa; P. P. Poulos und R. F. Pitts; P. P. Poulos; P. P. Poulos und R. F. Pitts) 211
Photometrische Bestimmung des Gesamtphosphors im Blut (H. Siering) 213
Bestimmung von Phosphorsäure und Phosphatase mit N-Phenyl-p-phenylendiamin als Reduktionsmittel für die Phosphormolybdänsäure (R. L. Dryer, A. R. Tammes und J. I. Routh). Mit 1 Textabbildung 213
Bestimmung kleiner Mengen Schwefel-35 in Gewebeproben (C.-H. Dohlman) 214
Chloridbestimmung in pflanzlichen und tierischen Substanzen (K. Scharrer und J. Jung) 214
Bestimmung von eiweißgebundenem Jod im Serum (J. D. Acland; J. D. Acland) 215
Bestimmung von (L+)-Milchsäure mit Milchsäuredehydrogenase (H.-D. Horn und F. H. Bruns; H. J. Hohorst) 215
Bestimmung von Oxalsäure im Harn (E. R. Hausman, J. S. McAnally und G. T. Lewis; J. Bergerman und J. S. Elliot) 217
Papierchromatographische Identifizierung und quantitative Bestimmung von Ketosäuren (E. Kun und M. Garcia-Hernandez) 218
Bestimmung von Brenztraubensäure und α-Ketoglutarsäure (B. McArdle; M. F. S. el Hawary und R. H. S. Thompson) 219
Aminosäuren (M. Wolfe; L. Fowden; E. W. Yemm und E. C. Cocking; F. P. Chinard; S. D. Démétriadès; J. H. Ottaway; O. Gerngroß, K. Voss und T. Herfeld; A. Leismann und F. Turba; A. Kofler, N. Delande und A. Lacourt; J. Schormüller, H.-D. Belitz und K. Lehmann; S. Moore und W. H. Stein) 219
Neue Erfahrungen über die polarographische Eiweißreaktion (V. Kalous; V. Kalous; J. Štokr; M. Jirsa und V. Kalous; V. Kalous; Gy. Lamm; O. H. Müller und J. S. Davis jr.) 222
Serumproteinbestimmung (N. Eriksen, L. D. Ellerbrook und S. W. Lippincott; C. Cohn und W. Q. Wolfson; W. Q. Wolfson, C. Cohn, E. Calvary und F. Ichiba; L. G. Longsworth; J. C. Aull und W. M. McCord) . . 223
Colorimetrische Bestimmung von Gesamtprotein, Albumin und Fibrinogen in Serum und Plasma (F. Rappaport und M. Loew) 223
Polarographische Untersuchungen der Muskelproteine (M. Baumann, B. Jámbor und E. Baán; F. B. Straub) 224

Seite

Isolierung und Untersuchung von Mucoproteiden in Serum und Harn (R. L. Markham, J. H. Jacobs und E. T. D. Fletcher) 224
Chromatographisch-fluorimetrische Bestimmung von Adrenalin und Noradrenalin in Urin oder Gewebe (Ch. Sobel und R. J. Henry) 225
Halbmikromethode zur Salicylatbestimmung im Blut (J. I. Routh, W. D. Paul, E. Arredondo und R. L. Dryer; B. B. Brody, S. Udenfriend und A. F. Coburn) 225
Enzymatische Blutzuckerbestimmung (A. S. G. Huggett und D. A. Nixon; D. Keilin und E. F. Hartree; A. S. Keston; J. D. Teller) 226
Colorimetrische Bestimmungsmethode für kleine Mengen Inulin in tierischem Gewebe (B. E. Wahler) 226
Mikrobestimmung von Cellulose (G. G. Dearing; B. Mendel, A. Kemp und D. K. Myers) 226
Colorimetrische Bestimmung von N-(4-Methylbenzolsulfonyl)-N′-butylharnstoff (H. Spingler) 227
Bestimmung von Stigmasterol in Sojasteroiden (R. A. Donia, A. C. Ott und N. Drake; A. Windaus und A. Hauth; J. L. Johnson, M. F. Grostic und A. O. Jensen; J. J. Heigl, M. F. Bell und J. U. White) 227
Anwendung des J_2-KJ-Farbtestes auf einige Oxyprogesterone (W. J. McAleer und M. A. Kozlowski) 228
Trichloressigsäurereagens zur Lokalisierung von Pregnan-3α, 17α, 20-triolen auf Papierchromatogrammen (C. de Courcy) 229
Bestimmung von Aldosteron, Cortisol und Corticosteron in biologischen Extrakten (P. J. Ayres, O. Garrod, S. A. Simpson und J. F. Tait; S. E. Cohen; I. E. Bush und A. A. Sandberg; C. J. O. R. Morris und P. Williams; S. A. Simpson und J. F. Tait; I. E. Bush; P. J. Ayres, S. A. Simpson und J. F. Tait) 230
Fluorescenzmethode zur Mikroanalyse von Δ^4-3-Ketosteroiden auf Papierchromatogrammen (P. J. Ayres, S. A. Simpson und J. F. Tait; I. E. Bush; P. J. Ayres, O. Garrod, S. A. Simpson und J. F. Tait) 231
Spektrophotometrisches Verfahren zur Analyse binärer Gemische von Harnsteroiden (J. Bitman, J.-P. Rosselet, A. de M. Reddy und S. Lieberman; B. L. Rubin, H. Rosenkrantz, R. I. Dorfman und G. Pincus; S. Lieberman, L. B. Hariton, P. Humphries, C. P. Rhoads und K. Dobriner) . . 231
Identifizierung einiger Adrenocorticoidsteroide (N. J. Holness, J. B. Lunnon und C. H. Gray; C. de Courcy, I. E. Bush, C. H. Gray und J. B. Lunnon; I. E. Bush) 232
Papierchromatographie von steroidischen Sapogeninen (W. J. McAleer und M. A. Kozlowski; A. Zaffaroni, R. B. Burton und E. H. Keutman; K. Savard; C. D. Kochakian und G. Stidworthy; R. Neher und A. Wettstein) 233
Colorimetrische Bestimmung von Pyridoxin (Vitamin B_6) im Harn (M. Scemama) 233
Versuche zur Bestimmung und Charakterisierung biologisch wichtiger Pyrrole (G. Müller; L. Rutter) 234
Verbesserte Methode zur mikrovolumetrischen Histaminasebestimmung (R. Kapeller-Adler) 235
Cerimetrische Harnsäurebestimmung (J. Tinsley und T. Z. Nowakowski; O. Folin) 235
Trennung und Bestimmung von Purinen und Pyrimidinnucleotiden (J.-E. Edström) 236
Bestimmung von Nucleinsäuren (B. Bakay, L. Kirschner und G. Toennies) 237
Bestimmung von Alkaloiden in biologischem Material (Z. I. el Darawy und S. L. Tompsett; C. W. Ballard, J. Isaacs und P. G. W. Scott) 238
Bestimmung von Harnindican (F. Obermayer und A. Jolles; W. Feldheim; F. Obermayer) 238
Chromatographische Bestimmung von Nitrofurantoin im Urin (R. C. Bender, E. G. Nohle und M. F. Paul) 239
Isolierung und analytische Eigenschaften des „Fugu"-Giftes (J. Nagai) 239
Nachweis und Bestimmung von Patulin (H. Opel) 240

Seite

Manometrische Bestimmung der Peptidaseaktivität (R. M. Johnstone und J. H. Quastel) 240
Literatur (W. Schramm) 462
Colorimetrische Kaliumbestimmung im Serum (R. F. L. Maruna; R. F. L. Maruna) 463
Colorimetrische Mikrobestimmung des Magnesiums in Pflanzen, Bodenauszügen und in Organismen mit Thiazolgelb (J. Carles) 463
Polarographische Sauerstoffbestimmung (M. Březina; W. Dirscherl und H. U. Bergmeyer). Mit 1 Textabbildung 464
Chemischer Nachweis von E 605 in biologischem Material (F. Scheibl und R. Stöhr; E. Müller) 464
Namen- und Sachverzeichnis 465

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz

Komplexometrische Bestimmung von Natrium, Kalium und von deren Summe durch Ionenaustausch

Von
E. Gagliardi und H. Reimers

(Eingegangen am 5. September 1957)

Für die genaue Bestimmung der Alkalien sind — wenn man von physikalischen Methoden absieht — nur wenige Verfahren beschrieben, die genügend schnell zum Ziel führen.

Kalium kann mit großer Genauigkeit als Tetraphenyloborat in einfacher Weise gravimetrisch bestimmt werden[1,2,4]. Die Methode ist im Makro-, Halbmikro- und Mikromaßstab anwendbar. Für das Natrium ist als ähnlich selektives Fällungsmittel das Magnesium- oder Zinkuranylacetat bekannt. Von uns angestellte Versuche über die Natriumbestimmung als $NaMe^{II}(UO_2)_3(CH_3COO)_9$ sollen einer anderen Publikation vorbehalten bleiben.

Dank den grundlegenden Arbeiten von Samuelson[5,6] bietet sich die Möglichkeit, mit Hilfe von Kationenaustauschern die Alkalimetalle gegen Hydroniumionen auszutauschen. Dadurch sind die Alkalimetalle einer acidimetrischen Bestimmung zugänglich gemacht worden, die nach Wiesenberger[9] für Mengen bis zu 4 mg angewandt werden kann. Bei der Mikrobestimmung ist der Umschlag des als Indicator verwendeten Methylrots nicht mehr scharf genug. Störend wirkt außerdem die unbefriedigende Titerbeständigkeit der zur Mikrotitration benötigten sehr verdünnten Laugen.

Um die geschilderten Mängel zu vermeiden, haben wir uns die Aufgabe gestellt, mit Hilfe eines Kationenaustauschers die Alkalimetalle gegen ein einfach, schnell und genau bestimmbares Element auszutauschen. Dabei darf die Affinität der Alkaliionen zum Austauscher nicht wesentlich kleiner als die des anderen Elementes sein. Andernfalls würde die Säule — wenn überhaupt ein stöchiometrischer Austausch erfolgt — zu schnell erschöpft sein.

Die Affinität der Elemente nimmt im allgemeinen in den Gruppen des Periodensystems mit steigendem Atomgewicht zu. Es gilt also die Ungleichung

$$Li < Na < K < Rb < Cs.$$

In den Perioden nimmt die Affinität mit der Wertigkeit — entsprechend der Ungleichung

$$Na < Mg < Al$$

zu. Wiegner[8] stellte bei Affinitätsmessungen — allerdings an anorganischen Kationenaustauschern — einen Zusammenhang zwischen der Affinität und dem Radius der nicht hydratisierten Ionen fest.

Wickbold[7] veröffentlichte erstmalig Zahlenwerte für die Affinitäten der einzelnen Metallionen gegenüber den Kationenaustauschern. Diese Messungen erfolgten in der Weise, daß an einem Austauscher jeweils 20 mval eines Metalls gegen H^+-Ionen ausgetauscht wurden. Unter sonst gleichen Bedingungen eluierte der Autor dann mit 100 mval Salzsäure einen Teil der Metallionen. Aus dem Prozentsatz der so ausgewaschenen Metallionen kann aber auch bei nicht hydrolysierenden Ionen nicht streng auf die Affinität geschlossen werden, da sich Chlorokomplexe bilden und die Tendenz hierzu bei den einzelnen Metallen naturgemäß verschieden ist. Die erhaltenen Zahlenwerte sind also streng nur für die Elution mit Salzsäure anwendbar. Schon bei Verwendung anderer Säuren sind — vornehmlich bei den Schwermetallen — abweichende Werte zu erwarten.

Auf Grund der geschilderten Überlegungen erschien uns für den Austausch der Alkalimetalle das Magnesium am geeignetsten, da es sich komplexometrisch einfach, schnell und vor allen Dingen sehr genau im Makro-, Halbmikro- und Mikromaßstab bestimmen läßt.

Wie im Versuchsteil gezeigt wird, können Alkaliionen quantitativ und stöchiometrisch gegen Magnesiumionen nach den Gleichungen

$$2\,Na^+ + Mg(At)_2 \rightarrow Mg^{2+} + 2\,Na(At)^*$$

$$\text{bzw.}\,2\,K^+ + Mg(At)_2 \rightarrow Mg^{2+} + 2\,K(At)$$

ausgetauscht werden. Als Austauschermaterial eignen sich besonders Polymerisationsharze mit stark sauren Sulfosäuregruppen. Wir arbeiteten mit Lewatit S 100, das wir zuvor mit etwa 2 n Salzsäure behandelten. Im Filtrat erfolgt die komplexometrische Mg-Bestimmung. Liegt ein Kalium-Natrium-Gemisch vor, so ergibt die komplexometrische Titration die Summe der beiden Alkalimetalle. Bestimmt man andererseits den Kaliumgehalt allein in der ursprünglichen Probe als Tetraphenyloborat, so kann der Natriumgehalt aus der Differenz errechnet werden. Allerdings muß die Lösung frei von Fremdionen sein, da diese in gleicher Weise wie die Alkalimetalle gegen Mg^{2+}-Ionen ausgetauscht werden. Es sind also im normalen Trennungsgang die Ammoniumsalze und freien Säuren nach Abtrennung der Erdalkalimetalle wie üblich zu entfernen. Im Gegensatz zu anderen Bestimmungsmethoden der Alkalimetalle stören bei dem geschilderten Verfahren die gewöhnlich vorkommenden Anionen nicht.

---

* (At) steht für Austauscher.

Zur Durchführung der Alkalibestimmung wird die Alkalisalzlösung durch eine 250×20 mm-Säule filtriert, die mit einer Einrichtung zum kontinuierlichen Eluieren versehen ist[3]. Das Austauscherharz befindet sich in der Magnesiumform. Naturgemäß ist der Austauscher eher verbraucht, als bei einem Austausch gegen H^+-Ionen. Wir beobachteten jedoch, daß erst nach 25—30 Proben (je etwa 0,5 mMol) eine langsame Erschöpfung eintritt. Das erhaltene Magnesium wird mit einer 0,1 n ÄDTE-Lösung bestimmt.

Zur Bestimmung kleinerer Alkalimengen benutzen wir eine Säule von nur 10 mm Durchmesser, wodurch die nötige Waschwassermenge und damit das erhaltene Volumen verringert wird. Wir titrieren Halbmikromengen mit 0,01 n ÄDTE- und Mikromengen mit 0,002 n ÄDTE-Lösungen. Alle Lösungen sind über längere Zeit titerkonstant und vor allen Dingen gegen CO_2 (Luft!) beständig.

Bei Alkalimengen von etwa 2 mg abwärts tritt durch das im destillierten Wasser gelöste CO_2 eine Störung auf. Das CO_2 liegt bekanntlich zu einem geringen Teil als dissoziierte Kohlensäure vor:

$$H_2O + CO_2 \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \rightleftharpoons 2\,H^+ + CO_3^{2-}.$$

Das Wasser reagiert daher schwach sauer. In unserem Falle lag der p_H-Wert ziemlich konstant bei 5,2.

Die Wasserstoffionen der dissoziiert vorliegenden Kohlensäure werden nun gegen Mg^{2+} ausgetauscht. Dadurch wird in der obigen Gleichung das Gleichgewicht nach rechts unter Bildung neuer H^+-Ionen verschoben, welche gleichfalls gegen Mg^{2+} — wenigstens teilweise — ausgetauscht werden. Auf diese Weise kommt es zu einem allerdings erst bei Mikromengen störenden Blindwert. Diese Fehlerquelle kann umgangen werden, indem man bei Konstanthaltung des Flüssigkeitsvolumens den einmal ermittelten Blindwert sinngemäß in Rechnung stellt oder besser, indem man CO_2-freies Wasser verwendet, das, wie unten angegeben, hergestellt wird.

Bei Beachtung dieser Vorsichtsmaßregeln ist auch eine Mikrobestimmung der Alkalien einwandfrei, einfach und schnell durchführbar.

Experimenteller Teil

1. Benötigte Chemikalien. Zur Aufladung: stark saures Austauscherharz Lewatit S 100. Magnesiumchlorid, p. a. (bei Verwendung von Präparaten geringerer Reinheit treten Störungen auf). Zum Auswaschen: (bei Mikromengen) CO_2-freies Wasser, erhältlich durch etwa 3stündiges Kochen am Rückfluß unter Natronkalkabsperrung bei gleichzeitigem Durchleiten von CO_2-freiem Stickstoff (bzw. Luft). Das Vorratsgefäß für das Waschwasser muß bei Mikrobestimmungen natürlich auch gegen Luft-CO_2 durch ein Natronkalkröhrchen abgesperrt werden. Zur Bestimmung: Pufferlösung (54 g NH_4Cl und 350 ml NH_3-Wasser konzentriert werden auf 500 ml verdünnt). ÄDTE-Lösung (0,1 n, 0,01 n oder 0,002 n), je nach den zu bestimmenden

Alkalimengen. Eriochromschwarz T, 1 : 100 mit NaCl gemischt. Etwa 2%ige Natriumtetraphenyloboratlösung zur Kaliumbestimmung.

2. Aufladen des Austauschers. In 2 n Salzsäure über Nacht gequollenes Lewatit S 100 wird in üblicher Weise in eine Austauschersäule von 20×250 mm eingefüllt. Für Mikrobestimmungen verwendet man besser eine engere Säule, etwa 10×250 mm. Das Harz wird dann mit einer 5%igen $MgCl_2$-Lösung behandelt. Hat die abfließende Lösung den gleichen p_H-Wert wie die reine $MgCl_2$-Lösung, so ist das Harz mit Mg^{2+}-Ionen gesättigt und die Aufladung beendet. Anschließend wird mit destilliertem Wasser (nur bei Mikromengen ist auf CO_2-Freiheit zu achten) gewaschen, bis das Filtrat keine Mg^{2+}-Reaktion gibt. Man prüft durch Zugabe von Eriochromschwarz T zur ammoniakalischen Lösung. Statt der rotvioletten Farbe des Magnesium-Eriochromschwarzkomplexes muß die blaue Eigenfarbe des Reagenses auftreten. Die Säule ist alsdann betriebsfertig.

3. Der Austausch. Die Alkalisalzlösung, welche nach Abrauchen der etwa vorhandenen Ammoniumsalze NH_4^+- und säurefrei vorliegt, wird mit einer Geschwindigkeit von etwa 5 ml/min durch den nach 2. vorbehandelten Austauscher filtriert und mit Wasser nachgewaschen. Im Filtrat befindet sich dann eine den Alkalisalzen äquivalente Menge Magnesiumionen. Das Volumen des Filtrats ist von der Säulenform abhängig, beträgt aber bei Verwendung einer Säule mit kontinuierlicher Elution maximal 100—120 ml.

4. Die Bestimmung. Die erhaltene Mg^{2+}-Lösung wird auf 80° C erwärmt und mit 10 ml Pufferlösung versetzt. Der p_H-Wert soll dann etwa 9 betragen. Nach Zugabe von Eriochromschwarz T wird mit einer ÄDTE-Maßlösung bis zum Farbumschlag von Violett nach Blau titriert. Der Kaliumgehalt wird in einem aliquoten Teil der Lösung nach dem Tetraphenyloboratverfahren gravimetrisch bestimmt. Aus der Differenz der Summe der Alkalien und dem Kaliumgehalt läßt sich der Gehalt an Natrium ermitteln.

5. Berechnung. 1 ml 0,1 n ÄDTE-Lösung entspricht 4,599 mg Na (log F = 66270) bzw. 7,819 mg K (log F = 89316). Bei der Natrium-Kalium-Trennung entspricht 1 mg K $[B(C_6H_5)_4]$ 0,01395 ml 0,1 n ÄDTE-Lösung (log F = 14470). Mit diesem Faktor multipliziert man das Gewicht des Tetraphenyloborats und erhält so die für das Kalium verbrauchte ÄDTE-Menge, die zur Ermittlung des Natriumwertes von dem Gesamtverbrauch abzuziehen ist.

6. Zeitdauer der Bestimmung. Das Resultat der Bestimmung liegt nach etwa 30 min vor. Nach kurzer Einarbeitung können auch ohne weiteres im Falle von Serienbestimmungen drei Proben nebeneinander analysiert werden, woraus sich eine reine Arbeitszeit von etwa 10 min ergibt.

7. Beleganalysen

a) Natriumbestimmungen

Gegeben mg Na	Gefunden mg Na	Fehler mg	Fehler %	Stärke der ÄDTE-Lösung
50,00	50,10	+ 0,10	+ 0,2	0,1 n
20,00	20,00	± 0,00	± 0,0	
10,00	10,03	+ 0,03	+ 0,3	0,01 n
7,00	7,02	+ 0,02	+ 0,3	
5,50	5,50	± 0,00	± 0,0	
1,500	1,504	+ 0,004	+ 0,3	0,002 n
1,100	1,110	+ 0,010	+ 0,9	
0,760	0,758	— 0,002	— 0,2	
0,500	0,500	± 0,000	± 0,0	
0,200	0,204	+ 0,004	+ 2,0	

b) Kaliumbestimmungen

Gegeben mg K	Gefunden mg K	Fehler mg	Fehler %	Stärke der ÄDTE-Lösung
50,0	49,9	— 0,1	— 0,2	0,1 n
17,00	17,02	+ 0,02	+ 0,1	
13,60	13,60	± 0,00	± 0,0	0,01 n
10,20	10,19	— 0,01	— 0,1	
5,65	5,67	+ 0,02	+ 0,4	
1,900	1,890	— 0,010	— 0,5	0,002 n
1,090	1,080	— 0,010	— 0,9	
0,500	0,499	— 0,001	— 0,2	
0,200	0,198	— 0,002	— 1,0	
0,120	0,120	± 0,000	± 0,0	

c) Bestimmung der Summe der Alkalimetalle

Verh. K : Na	Gegeben mval Na	Gegeben mval K	Gegeben mval Me	Gefunden mval Me	Fehler mval Me	Fehler %
1 : 4	0,740	0,158	0,898	0,891	— 0,007	— 0,8
1 : 2	0,538	0,248	0,786	0,785	— 0,001	— 0,1
1 : 1	0,235	0,210	0,445	0,445	± 0,000	± 0,0
2 : 1	0,235	0,512	0,747	0,747	± 0,000	± 0,0
4 : 1	0,118	0,512	0,630	0,634	+ 0,004	+ 0,3

Zusammenfassung

Es wird eine Methode zur komplexometrischen Bestimmung von Natrium, Kalium und deren Summe beschrieben. Mit Hilfe eines Ionenaustauschers in der Mg-Form werden die Alkalimetalle quantitativ und stöchiometrisch gegen Magnesium ausgetauscht, welches dann mit Eriochromschwarz T als Indicator komplexometrisch bestimmt werden kann. Das Verfahren ist im Makro-, Halbmikro- und bei Beachtung bestimmter Vorsichtsmaßregeln auch im Mikromaßstab anwendbar. Bei Vorliegen von Natrium und Kalium nebeneinander wird deren Summe bestimmt. Durch Hinzuziehen der Kaliumbestimmung mit Tetraphenyloborat ist eine Natrium-Kalium-Trennung möglich. Das Resultat liegt nach 30 min vor; die reine Arbeitszeit beträgt etwa 10 min. Dies läßt die Methode zur Schnellbestimmung geeigneter erscheinen, als die vor kurzem beschriebene Natriumbestimmung durch Ionenaustausch gegen Kalium[3]. Die Methode zeichnet sich durch hohe Genauigkeit aus.

Wir sprechen der Firma Heyl & Co., Hildesheim, für die Überlassung von Natriumtetraphenyloborat (Handelsname Kalignost) und den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, für die Überlassung von Ionenaustauschern (Handelsname Lewatit) auf diesem Wege unseren herzlichsten Dank aus.

Literatur

[1] Flaschka, H.: diese Z. **136**, 99 (1952). — [2] Geilmann, W., u. W. Gebauhr: diese Z. **142**, 241 (1954). — [3] Musil, A., u. H. Reimers: diese Z. **152**, 154 (1956). — [4] Raff, P., u. W. Brotz: diese Z. **133**, 241 (1951). — [5] Samuelson, O.: Ion Exchangers in Analytical Chemistry, New York, Wiley 1952. — [6] Samuelson, O.: diese Z. **116**, 328 (1939). — [7] Wickbold, R.: diese Z. **132**, 401 (1951). — [8] Wiegner, G.: Kolloid-Z. **36**, 341 (1925). — [9] Wiesenberger, E.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **30**, 176 (1942); vgl. diese Z. **133**, 207 (1951).

Doz. Dr. E. Gagliardi,
Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz,
Universitätsplatz 1 (Österreich)

Aus dem Institut für organ. Chemie der Martin-Luther-Univ. Halle-Wittenberg
(Direktor: Prof. Dr. W. Langenbeck)

Über die Verwendung des 5-Oxy-4-aza-phenanthrens zur quantitativen Kupferbestimmung

Von

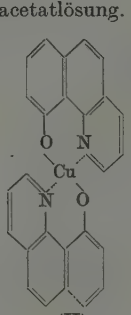
Dieter Jakubke

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 19. September 1957)

H. u. M. Schenkel-Rudin[2] erhielten mit 5-Oxy-4-aza-phenanthren (I) keine Metallkomplexverbindungen. Im Gegensatz dazu wurde vor kurzem über die Darstellung verschiedener schwerlöslicher Metallkomplexe des 5-Oxy-4-aza-phenanthrens berichtet. T. Yoshino[3] erhielt u. a. das schwerlösliche Kupferchelat (II) aus 5-Oxy-4-aza-phenanthren in Alkohol durch Zusatz einer alkoholischen Kupferacetatlösung.

(I)



(II)

Durch Zugabe der äthylalkoholischen Lösung des 5-Oxy-4-aza-phenanthrens zu einer *wäßrigen* Kupfer(II)-salzlösung konnten wir gleichzeitig und unabhängig vom japanischen Autor das schwerlösliche Kupfer-

chelat darstellen. Aus einer ganzen Reihe von Metallionen zeichnet sich das Kupfer(II)-ion durch seine Fähigkeit aus, mit einer alkoholischen 5-Oxy-4-aza-phenanthrenlösung im wäßrigen Medium einen schwerlöslichen Komplex zu bilden. Diese Tatsache hat uns veranlaßt, einen Weg zur quantitativen Kupferbestimmung mit 5-Oxy-4-aza-phenanthren auszuarbeiten.

Das schwerlösliche Kupferchelat enthält auf ein Äquivalent des Metalls ein Molekül der organischen Komponente. Das Kupfer wird durch zwei Hauptvalenz- und zwei Nebenvalenzbindungen unter Ausbildung zweier Nebenvalenz-6-Ringe erster Art im Chelat gebunden.

Als Reagens dient eine 2—4%ige Lösung des 5-Oxy-4-aza-phenanthrens in Äthanol. Die Fällungen werden im natronalkalischen, tartrathaltigen Medium durchgeführt.

In der Tab. 1 sind die theoretischen in den Probelösungen enthaltenen Kupfermengen den mit 5-Oxy-4-aza-phenanthren als Reagens gefundenen Mengen gegenübergestellt.

Tabelle 1

Eingesetzte Kupfermenge mg	Gefundene Kupfermenge mg	Fällungsbedingungen
18,2	18,3	In der Kälte gefällt, nach 2 Std Stehen auf 60° C erwärmt, filtriert und 2 Std bei 110° C getrocknet
41,99	41,93	„
20,97	21,2	„
20,97	21,1	„
20,97	21,3	„

In den überwiegenden Fällen liegen die Abweichungen innerhalb der Fehlergrenze.

Unter den gleichen Bedingungen führten wir Kupferbestimmungen neben Al^{3+}-, Fe^{3+}-, Cr^{3+}-, Bi^{3+}-, Zn^{2+}- und Pb^{2+}-Ionen aus. Die Konzentrationen der zugesetzten Metallsalze lagen in der Größenordnung der Kupferkonzentration. Zum Vergleich fällten wir aus Lösungen, die nur die entsprechenden Kupfersalzmengen enthielten, die Kupfer(II)-ionen einmal mit 8-Oxychinolin und zum anderen mit 5-Oxy-4-aza-phenanthren. In der Tab. 2 sind die Werte zusammengestellt:

Tabelle 2

Eingesetzte Kupfermenge mg	Gefunden mit „Oxin" mg	Gefunden mit „OAP" mg	Gefunden mit „OAP" bei gleichzeitiger Anwesenheit der erwähnten Metall-Ionen mg	
12	11,87	11,9	11,9	11,84
			11,85	11,7

(„OAP" = 5-Oxy-4-aza-phenanthren.)

Kupfer(I)-ionen gaben mit 5-Oxy-4-aza-phenanthren keine Fällung. Zu diesem Zwecke wurde eine Kupfer(II)-salzlösung mit schwefliger Säure reduziert. Der Fällungsversuch mit 5-Oxy-4-aza-phenanthren verlief negativ.

Die Chelatnatur der schwerlöslichen Kupferverbindung des 5-Oxy-4-aza-phenanthrens wurde durch das UR-Spektrum erneut bewiesen. Bei eingehender Untersuchung des Wellenzahlbereiches von 700 bis etwa

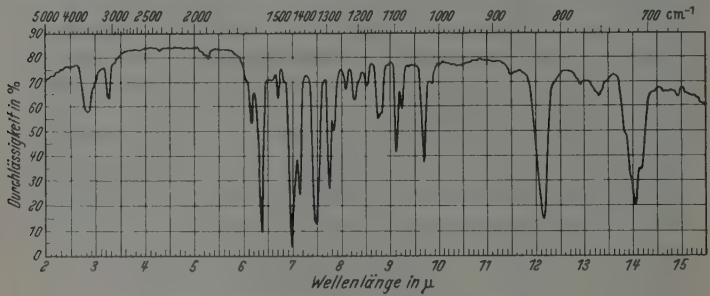


Abb. 1. Ultrarot-Absorptionsspektrum des Kupferchelats

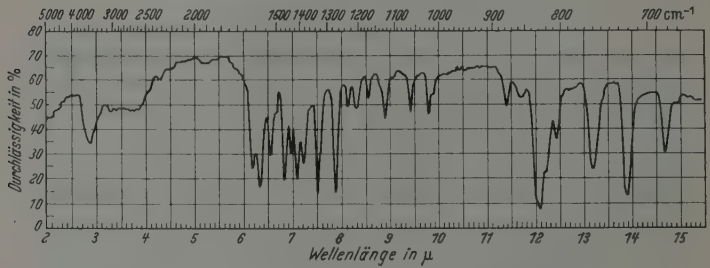


Abb. 2. Ultrarot-Absorptionsspektrum des 5-Oxy-4-aza-phenanthrens

1000 cm^{-1} konnte man feststellen, daß die typischen Banden des Kupferchelats (Abb. 1) im Gegensatz zu denen des 5-Oxy-4-aza-phenanthrens (Abb. 2) zu längeren Wellenlängen verschoben sind.

McKenzie u. Mitarb.[1] beobachteten analoge Erscheinungen bei Absorptionsspektren von Metallchelaten. Im UR-Spektrum des 5-Oxy-4-aza-phenanthrens erscheint im Wellenbereich 2600—3050 cm^{-1} eine ziemlich breite Bande, die man auf die Existenz einer Wasserstoffbrücke im 5-Oxy-4-aza-phenanthren zurückführen kann (I).

Durch die Darstellung der in der Literatur noch nicht beschriebenen Disulfonsäure des 5-Oxy-4-aza-phenanthrens gelang es uns, u. a. auch das Kupferchelat in wasserlöslicher Form zu erhalten. Es zeichnet sich

durch seine intensiv orangerote Färbung aus [mit der Disulfonsäure des 5-Oxy-4-aza-phenanthrens erhielten wir neben dem Kupferchelat noch ein rotbraunes Eisen(III)-chelat, ein dunkelgelbes Eisen(II)-chelat und ein gelbes Kobalt(II)-chelat]. Über die Verwendung der Disulfonsäure des 5-Oxy-4-aza-phenanthrens zum qualitativen Kupfernachweis bei Abwesenheit von Eisenionen haben wir keine eingehenden Untersuchungen durchgeführt.

Arbeitsvorschriften

1. Durchführung der Kupferbestimmung

Man säuert die Probelösung an und macht nach Zusatz von etwa 4 g Weinsäure mit 20%iger Natronlauge deutlich alkalisch. Die Fällung wird in der Kälte vorgenommen, indem man unter ständigem Rühren die Reagenslösung (eine 2—4%ige Lösung von 5-Oxy-4-aza-phenanthren in Äthanol) tropfenweise hinzugibt. Der schwerlösliche Kupferkomplex scheidet sich in Form von gelben, voluminösen Flocken aus. Durch einen Überschuß an Reagens färbt sich die Probelösung gelb. Nach 2 Std Stehen erwärmt man auf etwa 60° C und filtriert gleich danach heiß (wir verwendeten Glasfiltertiegel G 4 zum Abfiltrieren des Niederschlages). Im Trockenschrank wird bei 110° C 2 Std lang getrocknet. Wie bei vielen anderen organischen Fällungsmitteln ist es auch hier ratsam, einen Überschuß an Reagens zu vermeiden. Gründliches Auswaschen mit heißem und kaltem Wasser ist unbedingt erforderlich. Die Prüfung auf Vollständigkeit der Fällung erfolgt durch Zusatz einer beschränkten Menge an Reagenslösung. Man erhitzt danach auf etwa 80° C, wobei sich eine etwa entstandene Trübung vollständig auflösen muß. Ansonsten handelt es sich um eine Restabscheidung. Beim Filtrieren beobachtet man zuweilen eine Trübung durch ausfallendes Reagens. Sie muß sich beim Erhitzen ebenfalls lösen.

Fällungsform: $(C_{13}H_8ON)_2Cu$, (M = 451,97);
Wägeform: $(C_{13}H_8ON)_2Cu$, Umrechnungsfaktor: 0,1407.

2. Darstellung von 5-Oxy-4-aza-phenanthren

Die Darstellung erfolgte nach Vorschrift von H. u. M. Schenkel-Rudin[2], die wir geringfügig abänderten, indem wir die Alkalischmelze der 4-Aza-phenanthren-5-sulfonsäure nicht im Autoklaven, sondern im Silbertiegel unter Stickstoffatmosphäre durchführten.

3. Darstellung der 5-Oxy-4-aza-phenanthrendisulfonsäure

Das 5-Oxy-4-aza-phenanthren wird allmählich zu der mit Eiskochsalz gekühlten rauchenden Schwefelsäure (18% Anhydrid) gegeben. Unter ständigem Rühren wird die Sulfierung durchgeführt. Nach 24 Std Stehen wird das Reaktionsprodukt allmählich auf Eis gegossen, wobei sich die Disulfonsäure in feinen farblosen Kristallen ausscheidet. Nach einigem Stehen wird abfiltriert und anschließend in heißer verdünnter Salzsäure gelöst. Beim Abkühlen scheidet sich die Disulfonsäure in Form ihres Dihydrats aus. Das Monohydrat erhält man durch Trocknen bei 105—110° C.

	C %	H %	N %	S %
$C_{13}H_9O_7NS_2 \cdot H_2O$ Ber.	41,8	2,96	3,67	17,2
(M = 373,35) Gef.	41,9	3,07	3,65	17,7

Die Ausbeute betrug 78% der Theorie an analysenreiner Disulfonsäure. Die freie Disulfonsäure ist mit gelber Farbe in Wasser sehr gut löslich.

Zusammenfassung

Auf der Grundlage der Schwerlöslichkeit des Kupferchelats des 5-Oxy-4-aza-phenanthrens in wäßriger Lösung wurde eine quantitative Kupferbestimmung ausgearbeitet. Es konnte festgestellt werden, daß Chrom(III)-, Eisen(III)-, Aluminium(III)-, Wismut(III)-, Blei(II)- und Zink(II)-Ionen nicht stören.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Langenbeck, möchte ich an dieser Stelle für seine rege Anteilnahme und seine Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit meinen herzlichen Dank aussprechen.

Literatur

[1] McKenzie, H. A., D. P. Mellor, J. E. Mills and L. N. Short: J. Proc. Roy. Soc. New South Wales **78**, 70 (1944). — [2] Schenkel-Rudin, H. u. M.: Helv. chim. Acta **27**, 1456 (1944). — [3] Yoshino, T.: J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. **78**, 108 (1957); vgl. Chem. Zbl. **128**, 6746 (1957).

Dieter Jakubke, Institut für organische Chemie der Universität Halle (Saale), Mühlpforte 1

Department of Chemistry, Banaras Hindu University, Banaras (India)

Estimation of Di- and Tri-Chloracetaldehydes in the Presence of Each Other

By

O. P. Malhotra and V. D. Anand

(Eingegangen am 23. September 1957)

Di- and tri-chloracetaldehydes occur together in the vapour phase chlorination of ethanol under silent electric discharge[4]. It was, therefore, considered necessary to develop suitable procedures for the estimation of these aldehydes in mixtures.

Methods for the estimation of dichloracetaldehyde depending upon (i) the hydrolysis with KOH and titration of the excess against standard acid, (ii) the argentometric estimation of Cl^- produced during hydrolysis and (iii) the oxidation with standard iodine, were reported earlier from this laboratory[3]. The same procedures are, however, applicable for the trichloro compound as well, because of its close resemblance to the dichloracetaldehyde. The estimation of these compounds in mixtures can, therefore, be carried out by a combination of any two methods referred to above. A combination of alkalimetry and iodometry was chosen, since for equal amounts of these aldehydes, the difference in the values of iodine required for oxidation, of KOH required for complete hydrolysis and of Cl^- produced during hydrolysis is the largest in the first case and the least in

the case of Cl^- estimation [cf. equations (1), (2), (3) and (4)]. The experimental error will, thus, be multiplied by a large factor in the Cl^- estimation, whereas this factor will be less in alkalimetry and the least in iodometry.

$$CHCl_2 \cdot CHO + I_2 + 3\,KOH \rightarrow CHCl_2 \cdot COOK + 2\,KI + 2\,H_2O \quad (1)$$

$$CCl_3 \cdot CHO + I_2 + 3\,KOH \rightarrow CCl_3 \cdot COOK + 2\,KI + 2\,H_2O \quad (2)$$

$$CHCl_2 \cdot CHO + 3\,KOH \rightarrow CH_2OH \cdot COOK + 2\,KCl + H_2O \quad (3)$$

$$CCl_3 \cdot CHO + 5\,KOH \rightarrow 2\,HCOOK + 3\,KCl + 2\,H_2O \quad (4)$$

It was observed that trichloracetaldehyde can be determined colorimetrically by the FUJIWARA colour reaction even in the presence of dichloracetaldehyde[2]. Two more procedures based upon colorimetric method in conjunction with iodometry and with argentometry respectively have also been described.

Experimental

Preparation of Solutions. 0.7—1.0% solutions of freshly distilled dichloracetaldehyde, prepared from its acetal, and May and Baker trichloracetaldehyde hydrate (chloral hydrate) were prepared. These were standardized by the usual methods of their estimation and a number of mixtures were prepared by mixing the two aldehyde solutions in varying proportions. Rectified spirit and/or hydrochloric acid were added when necessary so that the mixture solution was approximately 1N acid and about 8% ethanol (by volume). The mixture was then analysed by the procedures listed below:

Procedure I. (Alkalimetric and Iodometric Determinations):

10 ml of the mixture, 10 ml of about 0.5 N KOH solution and 8—10 ml of rectified spirit were heated in a tightly corked narrow mouthed bottle on a boiling water bath for 3—4 hours. A control blank with 10 ml of water, 10 ml of the above KOH solution and 8—10 ml of rectified spirit was run simultaneously. The contents of the bottles, after cooling, were made up to 100 ml and titrated against standard acid. The amount of KOH used up for the complete hydrolysis of the two aldehydes (W_{KOH}) was computed from the difference in the two titre values.

To 10 ml of the mixture and 20 ml of approximately 0.1 N iodine solution in a stoppered Erlenmeyer flask, 25 ml of 0.1 N KOH solution were added slowly with constant shaking. The flask was set aside for 20 min. along with a blank (10 ml water, 20 ml iodine solution and 25 ml KOH solution). The contents of each flask were then acidified, diluted with 50 ml of water and titrated against standard thiosulphate solution. The difference in the two titre values corresponds to the amount of iodine used up for oxidation of the two aldehydes (W_{I_2}).

If X and Y are the amounts of chloral hydrate and dichloracetaldehyde respectively we find from equations (1), (2), (3) and (4)

$$W_{I_2} = \frac{254\,X}{165.5} + \frac{254\,Y}{113} \quad (i)$$

$$W_{KOH} = \frac{280\,X}{165.5} + \frac{168\,Y}{113} \quad (ii)$$

From (i) and (ii) we derive

$$X = 0.005819\ (254\ W_{KOH} - 168\ W_{I_2}) \qquad \text{(iii)}$$

$$\text{and } Y = 0.003973\ (280\ W_{I_2} - 254\ W_{KOH}) \qquad \text{(iv)}$$

Knowing W_{KOH} and W_{I_2} we can find out the amounts of trichloracetaldehyde hydrate (X) and dichloracetaldehyde (Y).

For acidic mixtures, the free acidity was first determined by diluting 10 ml of the mixture to 250 ml and titrating against standard alkali solution (0.03—0.04 N) and an appropriate allowance made in the determination of W_{KOH}. For the iodometric procedure, 20 ml of the mixture were neutralized with an excess of precipitated calcium carbonate and the volume made up to 100 ml followed by filtration through Whatman No. 42. First few ml of the filtrate were rejected and 20 ml of the filtrate were finally used for the estimation of W_{I_2} as usual. The data are recorded in Table 1 (mixture nos. 1—7)

Procedure II. (Colorimetric and Iodometric Determinations):

A known volume of the mixture solution was diluted so that 5 ml of the diluted solution contained 2—3 mg of the trichloracetaldehyde hydrate. 5 ml of the diluted solution were heated with 5 ml of 40% NaOH solution, 10 ml of colourless technical pyridine bases (115°—140° C) and 2 ml of acetone on a boiling water bath for 5 min. The contents were shaken constantly during heating. After cooling under tap water the coloured pyridine layer was separated, diluted with acetone in a measuring flask to 20 ml and matched against glass standards in a Lovibond tintometer. The amount of trichloracetaldehyde hydrate in 5 ml of the diluted solution was then read off from a standard intensity concentration curve obtained independently and the amount in the original mixture obtained from it.

The amount of iodine (W_{I_2}) required for 10 ml of the aldehyde mixture was determined as in procedure I. The amount of dichloracetaldehyde (Y) was calculated as follows:

$$W_{I_2} = \frac{254\ X}{165.5} + \frac{254\ Y}{113} \qquad \text{(i)}$$

$$\therefore \quad Y = \frac{113}{254}\left(W_{I_2} - \frac{254\ X}{165.5}\right)$$

$$= 0.002688(165.5\ W_{I_2} - 254\ X) \qquad \text{(v)}$$

The data are recorded in Table 1 (mixture nos. 8—14)

Procedure III. (Colorimetric and Argentometric Determinations):

Trichloracetaldehyde was determined colorimetrically as in procedure II.

20 ml of the mixture were hydrolysed with 10 ml of 1 N alkali solution and 8—10 ml of rectified spirit and the contents made up to 100 ml. Aliquots were neutralized exactly with sulfuric acid (0.15—0.20 N) and titrated against standard silver nitrate solution. The amount of Cl^- ions (W_{Cl^-}) produced during hydrolysis was calculated and the amount of dichloracetaldehyde (Y) obtained as below:

$$W_{Cl^-} = \frac{106.5\ X}{165.5} + \frac{71\ Y}{113}$$

$$\therefore \quad Y = \frac{113}{71}\left(W_{Cl^-} - \frac{106.5\ X}{165.5}\right) \qquad \text{(vi)}$$

$$= 0.009616\ (165.5\ W_{Cl^-} - 106.5\ X).$$

The data are recorded in Table 1 (mixture nos. 15—20).

Table 1. *Estimation of Di- and Tri-Chloracetaldehydes in the Presence of Each Other*

Mixture number	Solvent medium	Di-chloracetaldehyde			Tri-chloracetaldehayde hydrate		
		Taken g	Found g	Difference mg	Taken g	Found g	Difference mg
	Procedure I (alkalimetric and iodometric determinations)						
1.	Water	0.1368	0.1378	+ 1.0	0.1745	0.1733	— 1.2
2.	Water	0.2117	0.2082	— 3.5	0.0776	0.0793	+ 1.7
3.	Water	0.1825	0.1780	— 4.5	0.1163	0.1199	+ 3.6
4.	Water	0.0609	0.0631	+ 2.2	0.2715	0.2685	— 3.0
5.	Water + HCl	0.1521	0.1562	+ 4.1	0.1551	0.1606	+ 5.5
6.	Water + HCl	0.0912	0.0795	—11.7	0.2326	0.2494	+16.8
7.	Water + HCl	0.1825	0.1617	—20.8	0.1163	0.1457	+29.4
	Procedure II (colorimetric and iodometric determinations)						
8.	Water	0.1564	0.1561	— 0.3	0.2420	0.2432	+ 1.2
9.	Water	0.1955	0.1970	+ 1.5	0.1936	0.1936	0
10.	Water	0.2250	0.2257	+ 0.7	0.1694	0.1682	— 1.2
11.	Water + HCl	0.1173	0.1184	+ 1.1	0.2904	0.2904	0
12.	Water + HCl	0.2347	0.2342	— 0.5	0.1452	0.1452	0
13.	Water + HCl + alcohol	0.1564	0.2257	+69.3	0.2178	0.2178	0
14.	Water + HCl + alcohol	0.1760	0.2321	+56.1	0.1694	0.1682	— 1.2
	Procedure III (colorimetric and argentometric determinations)						
15.	Water	0.1560	0.1532	— 2.8	0.2413	0.2425	+ 1.2
16.	Water	0.1950	0.1968	+ 1.8	0.1931	0.1931	0
17.	Water + alcohol	0.1365	0.1387	+ 2.2	0.2172	0.2172	0
18.	Water + alcohol	0.1560	0.1528	— 3.2	0.1931	0.1931	0
19.	Water + HCl + alcohol	0.1365	0.1181	—18.4	0.2172	0.2172	0
20.	Water + HCl + alcohol	0.1755	0.1074	—68.1	0.1689	0.1677	— 1.2

Discussion of the Results

Data in Table 1 (mixture nos. 1—7) show that the alkalimetric-iodometric procedure was fairly accurate in neutral aqueous solutions of di- and tri-chloracetaldehyde mixture (nos. 1—4), whereas in acidic solutions erroneous results were obtained, presumably due to interference by acid in the alkalimetric estimation (nos. 5—7).

In procedures II and III the chloral hydrate part of the mixture could always be determined accurately, as the colorimetric method was unaffected by the presence of alcohol, HCl and dichloracetaldehyde[2]. Since in these procedures dichloracetaldehyde was obtained by difference, accuracy in its evaluation depended upon the corresponding accuracy in the iodometric and the argentometric methods. In neutral aqueous or

acid medium the combination of colorimetric and iodometric procedures gave good results (mixture nos. 8—12). However, since alcohol is known to interfere in iodometry[1,5], its presence introduced considerable error in the estimation of dichloracetaldehyde (mixture nos. 13 and 14). While with neutral aqueous or alcoholic solutions the argentometric method of Cl^- estimation yielded values within the experimental deviation (mixture nos. 15—18) unreliable results were obtained in the presence of HCl (mixture nos. 19—20).

Thus, for the estimation of dichloracetaldehyde in presence of the trichloro compound the choice of a particular procedure will depend upon a preliminary examination of the mixture so as to determine whether it is acidic or alcoholic.

Application of these procedures to the analysis of products of vapour phase chlorination of ethanol under silent electric discharge is still under investigation.

Summary

Both di- and tri-chloracetaldehydes can be estimated by (i) hydrolysis with standard KOH, (ii) titrating argentometrically the Cl^- formed during hydrolysis and (iii) oxidation with alkaline iodine. Only trichloracetaldehyde gives the Fujiwara colour reaction and can be determined colorimetrically. Based upon the combination of alkalimetry and iodometry and that of colorimetry with iodometry or argentometry, three methods for the estimation of di- and tri-chloracetaldehydes in the presence of each other are described. Limits of the applicability of these procedures under various conditions are defined.

Sincere thanks of the authors are due to Professor S. S. Joshi, Head of the Chemistry Department, Banaras Hindu University, for facilities and keen interest in the work.

References

[1] Büchi, J.: Pharmac. Acta Helvetiae **6**, 1 (1931); cf. Z. analyt. Chem. **96**, 304 (1934). — [2] Malhotra, O. P., and V. D. Anand: J. Indian chem. Soc. **34**, 501 (1957). — [3] Malhotra, O. P., and V. D. Anand: Z. analyt. Chem. **159**, 285 (1958). — [4] Malhotra, O. P., and B. N. Trivedi: Current Sci. **24**, 337 (1955). — [5] Walker, J. F.: Formaldehyde. Rheinhold Publishing Corp. 1944, p. 260.

O. P. Malhotra, Freiburg i. Br., Albertstr. 21,
Chemisches Laboratorium der Universität

Aus den analytischen Laboratorien der Siegfried Aktiengesellschaft, Zofingen (Schweiz)

Die Bestimmung von metallischen Verunreinigungen in ultrareinem Antimon mit Hilfe der Dithizonmethode

Von
ERICH HÄBERLI

(Eingegangen am 9. Oktober 1957)

Einleitung und Problemstellung

In den letzten Jahren hat Antimon neben Silicium und Germanium als halbleitende Substanz ebenfalls eine gewisse Bedeutung erlangt. So hat z. B. H. WELKER[7] Antimonide von Aluminium, Gallium und Indium hergestellt und ihre elektrischen Eigenschaften untersucht. Bekanntlich hängen die elektrischen Eigenschaften von Halbleitern weitgehend von der Anwesenheit von Spuren von Verunreinigungen ab. Für die Kontrolle der verwendeten Materialien sind deshalb spezielle Methoden der Spurenanalyse von größter Bedeutung. Dabei muß von diesen Verfahren verlangt werden, daß sie bestimmte Spurenverunreinigungen bis hinunter auf einen Gehalt von einem Millionstel Prozent zu erfassen gestatten. In der Literatur sind bereits Verfahren für die Untersuchung von reinstem Silicium und Germanium beschrieben worden, die auf der Spektralanalyse, der Massenspektroskopie und der Neutronen-Aktivierung beruhen[4,5].

Wir waren vor die Aufgabe gestellt, reinstes, durch das Zonenschmelzverfahren erhaltenes Antimon auf mögliche Spurenverunreinigungen wie Zink, Blei, Kupfer usw. zu untersuchen. Die eben genannten physikalischen Methoden kamen jedoch nicht in Frage, weil die entsprechenden, zum Teil sehr kostspieligen Apparaturen nicht zur Verfügung standen. Einige Vorversuche zeigten uns bald, daß die von H. FISCHER[1] bereits im Jahre 1925 eingeführte und in den folgenden Jahren zu großer Vollkommenheit entwickelte Dithizonmethode für unsere Zwecke geeignet sein könnte. Nach Beendigung unserer Arbeit stießen wir auf eine Veröffentlichung von F. TRENDELENBURG[6] über die Bedeutung chemisch reiner Ausgangsstoffe für die Festkörperforschung, in welcher der Verfasser auf das Dithizonverfahren für die Kontrolle ultrareiner Metalle hinweist, ohne jedoch auf Einzelheiten einzugehen. TRENDELENBURG gibt eine Zusammenstellung von 17 Elementen, die im Prinzip mit Dithizon erfaßt werden können: Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Pt, Au, Hg, Tl, Pb und Bi.

Die meist in Zusammenarbeit mit G. LEOPOLDI ausgeführten klassischen Arbeiten H. FISCHERS hatten unter anderem zum Ziel, das Dithizon-

verfahren für die einzelnen Metalle spezifisch zu gestalten, derart also, daß irgendein Metall in Gegenwart anderer ebenfalls mit Dithizon reagierender Begleiter nachgewiesen und bestimmt werden konnte, was durch sinnvolle Anwendung von Tarnungsmitteln und sorgfältige Wahl der Reaktionsbedingungen erreicht werden konnte. Unsere Bemühungen mußten in entgegengesetzter Richtung verlaufen, d. h., wir mußten anstreben, möglichst viele Begleiter des Antimos auf einmal zu erfassen, wobei ihre Natur uns zunächst gleichgültig bleiben konnte. Das Dithizonverfahren wurde von Fischer im allgemeinen auf Mikrogrammengen bis hinunter zu etwa 0,3 μg angewandt[2]. Für unsere Zwecke mußte die Empfindlichkeit jedoch etwas weiter gesteigert werden, handelte es sich doch darum, Verunreinigungen im Bereiche von 0,00001—0,000001% festzustellen. Dies bedeutet, daß bei einer Einwaage von 1 g Untersuchungsmaterial noch 0,1—0,01 μg Fremdmetall erfaßt werden müssen. Dabei kommt es weniger darauf an, sehr genaue Werte, als vielmehr die *Größenordnung* der Verunreinigungen zu bestimmen.

Analytisch gesehen besteht das Hauptproblem darin, 1 g Antimon in möglichst konzentrierter Lösung zu halten und in dieser Lösung Bruchteile von Mikrogrammen von Fremdmetallen zu erfassen. Der p_H-Wert der Lösung muß dabei etwa 7,5 betragen, weil dann die Dithizonreaktion am empfindlichsten wird und so ziemlich das ganze Spektrum der mit Dithizon reagierenden Metalle zu erfassen gestattet. Die Einschleppung von metallischen Verunreinigungen aus den Geräten, den Chemikalien und der Luft ist möglichst zu vermeiden, d. h., es muß gefordert werden, daß ein allfälliger Blindwert höchstens von derselben Größenordnung wie der Gehalt an den zu bestimmenden Metallen sei.

Prinzip des Verfahrens

Die Dithizonmethode ist, besonders wenn nicht allzuhohe Ansprüche an die Genauigkeit gestellt werden, in ihrer Ausführung als anreichernde „Extraktive Titration" am empfindlichsten[2]. Die zu untersuchende Lösung wird hierbei mit kleinen Mengen Dithizonlösung im Scheidetrichter so lange geschüttelt, bis sich diese praktisch nicht mehr verfärbt. Die einzelnen Anteile werden aus einer Bürette zugegeben, oder man kann die verfärbten Dithizonauszüge in einem kleinen Meßzylinder auffangen und so das Gesamtvolumen verbrauchte Lösung messen, das ein Maß für die zu bestimmenden Metalle darstellt. Auf diese Weise haben zum Beispiel H. Fischer u. Mitarb.[3] Silber in Blei bis zu einer Silberkonzentration von 0,00001% bestimmt. Allerdings handelte es sich dabei um Modellversuche in dem Sinne, daß man käufliches Bleiacetat mit Dithizon von metallischen Verunreinigungen befreite und nachher eine geringe Menge Silber zugab, die dann mittels der extraktiven Titration wieder herausgeholt und bestimmt wurde. Dadurch waren die Autoren

unabhängig von etwaigen Blindwerten. Auf dieselbe Art wurde auch Silber in Kaliumantimonyltartrat ermittelt (bis zu etwa 0,0001%).

Wie eingangs schon bemerkt und wie bereits von E. S. Wilkins u. Mitarb.[8] dargelegt worden ist, ist der p_H-Wert von höchster Bedeutung. Soll daher ein Blindwert der Reagentien ermittelt werden, so ist darauf zu achten, daß bei der Ausführung des Blindversuches die Lösung genau denselben p_H-Wert aufweist wie im Hauptversuch. Um außerdem von kleinen Schwankungen des p_H-Wertes weitgehend unabhängig zu sein, ermittelten wir die Empfindlichkeit der Reaktion nach jeder Analyse, indem wir der von metallischen Verunreinigungen befreiten Antimonlösung eine bestimmte Menge eines Metalls — z. B. 0,3 μg Zink — zugaben und wieder mit Dithizon ausschüttelten. Das verbrauchte Volumen Dithizonlösung war dann ein Maß für die Empfindlichkeit.

Arbeitsgeräte. Zum Auflösen des Antimons sollen ausschließlich Quarz-Erlenmeyer-Kolben verwendet werden, da es sich gezeigt hat, daß gewöhnliches Glas und manchmal auch Pyrexglas gerne Metallspuren abgeben. Auch das zugespitzte Röhrchen zum Einleiten des Ammoniaks (siehe unten) soll aus Quarz bestehen. Zur Ausführung der Dithizonreaktion stand uns ein Scheidetrichter aus Quarz nicht zur Verfügung, daher wurde ein sorgfältig ausgesuchter Pyrexscheidetrichter verwendet. Dabei zeigte es sich, daß die Abgabe von Metallspuren an die Lösung bei Zimmertemperatur praktisch vernachlässigt werden kann.

Der Reinigung der Geräte ist die größte Aufmerksamkeit zu schenken; sie geschieht am besten mit heißer ammoniakalischer Äthylendiamintetraacetatlösung (ÄDTA-Lösung). Diese muß allerdings nachher mit metallfreiem Wasser restlos entfernt werden, weil ÄDTA mit gewissen Metallen Komplexe bildet, die stärker sind als die entsprechenden Dithizonkomplexe. Solche Metalle würden sich in Anwesenheit von ÄDTA der Bestimmung entziehen. Glasschliffe werden am sichersten überhaupt nicht gefettet. Vor der Ausführung einer Analyse muß jedes Gerät mit Dithizonlösung auf absolute Metallfreiheit geprüft werden.

Reagentien. *1. Tetrachlorkohlenstoff.* Es wird zweimal aus Pyrex oder Quarz destillierter Tetrachlorkohlenstoff verwendet.

2. Dithizon-Waschlösung. Die Lösung von 20 mg Dithizon in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff wird viermal mit je 50 ml Ammoniaklösung [1 Teil Ammoniak (D 0,96) + 199 Teile Wasser] geschüttelt. Die vereinigten wäßrigen Auszüge werden filtriert, mit 100 ml Tetrachlorkohlenstoff unterschichtet, mit 1 ml Salzsäure (D 1,124) angesäuert und sofort ausgeschüttelt. Die Tetrachlorkohlenstofflösung wird mehrfach mit Wasser gewaschen und filtriert.

3. Verdünnte Dithizonlösung. Lösung 2 wird mit Tetrachlorkohlenstoff auf das 10fache verdünnt.

4. Metallfreies Wasser. Entmineralisiertes Wasser wird vor Gebrauch noch 2mal in einer Pyrex-Apparatur destilliert. Solchermaßen gereinigtes Wasser ist fast metallfrei. Es soll jedoch stets mit verdünnter Dithizonlösung kontrolliert und im Bedarfsfall zuerst mit Waschlösung, dann mit verdünnter Dithizonlösung bis zur negativen Reaktion geschüttelt werden. 0,2 ml verdünnte Dithizonlösung darf nach 1 minutigem, intensivem Schütteln mit der Wasserprobe seine grüne Farbe praktisch nicht verändern.

5. Seignettesalzlösung. Die bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung wird unmittelbar vor Gebrauch zuerst mit Waschlösung, dann mit verdünnter Dithizonlösung metallfrei geschüttelt.

6. Ammoniak. Dieser dient zum Einstellen des p_H-Wertes der Antimontartratlösung. Einer Stahlflasche entnommenes Ammoniakgas wird durch 3 hintereinander geschaltete Waschflaschen geleitet, die mit Ammoniak gesättigte 5%ige ÄDTA-Lösung enthalten.

7. Brom. Reine Handelsware wird 2 mal in einer Pyrex-Apparatur destilliert.

Ausführung der Analyse. Es braucht wohl kaum besonders betont zu werden, daß beim Arbeiten mit derart geringen Mengen peinlichste Sauberkeit beobachtet werden muß. Niemals darf die Fläche eines Gerätes, die mit den Lösungen in Kontakt kommt, mit den Fingern berührt werden, worauf Wilkins u. Mitarb.[8] ebenfalls schon hingewiesen haben. Die Reinheit sämtlicher Geräte muß stets mit Dithizonlösung kontrolliert werden. Der Arbeitsraum muß gut gelüftet oder luftkonditioniert sein. Bunsenbrenner dürfen nicht verwendet werden, da durch die Flammen nachweisbare Metallspuren in die Atmosphäre gelangen. Da uns kein luftkonditionierter Raum zur Verfügung stand, sahen wir uns meist genötigt, nach Feierabend das Labor 3—4 Std zu lüften und die Versuche nachts auszuführen.

a) Vorbereitung der Probe. Bekanntlich löst sich Antimon in einer Mischung von konzentrierter Salzsäure und Brom. Es zeigte sich aber bald, daß es kaum gelingt, eine vollständig metallfreie Salzsäure herzustellen. Wir verzichteten deshalb auf die Anwendung von Salzsäure und ließen das Metall mit Brom allein reagieren. Die Reaktion verläuft unter Feuerscheinung. Das gebildete Antimonbromid wird dann mit Seignettesalzlösung versetzt, worauf nach Einstellen des p_H-Wertes mit Ammoniakgas auf etwa 7,5 eine klare Lösung erhalten wird.

30 ml Seignettesalzlösung werden, nachdem der p_H-Wert mit Ammoniakgas auf etwa 7,5 eingestellt worden ist, im Scheidetrichter mit Dithizonlösung metallfrei geschüttelt; zweckmäßig wird man dabei mit der konzentrierteren Waschlösung beginnen. Bleibt diese grün, so wird mit etwas Tetrachlorkohlenstoff überschüssiges Dithizon entfernt und die Reinigung mit verdünnter Dithizonlösung fortgesetzt. Am Schluß sollen 0,2 ml Dithizonlösung nach heftigem Schütteln kaum mehr verfärbt werden. Mit der so erhaltenen metallfreien Seignettesalzlösung wird ein peinlichst sauberer Quarz-Erlenmeyer ausgespült und die Lösung wieder in den Scheidetrichter zurückgegeben. Nun prüft man nochmals mit 0,2 ml verdünnter Dithizonlösung. Bleibt diese grün, so ist der Erlenmeyer genügend sauber, andernfalls müssen Reinigung und Kontrolle wiederholt werden. Nun wird eine etwas mehr als 1 g schwere Probe des zu untersuchenden Antimons zwischen metallfreiem Filterpapier im Mörser vorsichtig zu Pulver zerstoßen, ohne die Probe jemals mit den Fingern zu berühren. Vom erhaltenen Pulver wägt man — immer unter Vermeidung jeglicher Berührung — 1 g in den gereinigten Erlenmeyer-Kolben ein. Nun wird allmählich Brom eingetropft. Wenn die Reaktion zu langsam verläuft, kann sie durch gelindes Erwärmen auf der elektrischen Heizplatte beschleunigt werden. Im ganzen werden etwa 2 ml Brom benötigt. Der Lösevorgang ist nach ungefähr einer Viertelstunde beendet. Jetzt gibt man die Seignettesalzlösung hinzu und verjagt das überschüssige Brom durch Erwärmen. Danach leitet man mittels eines gereinigten Quarz-Einleitungsrohres Ammoniakgas in die noch trübe Lösung, bis sich diese eben klärt und ein schwacher Ammoniakgeruch wahrnehmbar ist. Der p_H-Wert der Lösung soll jetzt 7,5 betragen; er kann mit einem geeigneten Indicatorpapier kontrolliert werden, am besten nach Überführung der Lösung in den schon benutzten Scheidetrichter: eine Ecke des Papiers wird mit einem am Schliffstopfen hängenden Tröpfchen in Berührung gebracht und auf diese Weise der p_H-Wert festgestellt. Auf keinen Fall darf das Indicatorpapier in die Lösung eingetaucht werden. Mit einiger Übung läßt sich der erforderliche p_H-Wert ohne allzugroße Mühe einstellen. Hat man einmal versehentlich zuviel Ammoniak eingeleitet, so läßt sich der Überschuß durch Kochen leicht wieder entfernen.

b) Extraktive Titration. Zu der klaren Lösung gibt man nun ein gemessenes Volumen verdünnte Dithizonlösung, z. B. 0,5 ml — je nach der Größenordnung der zu erwartenden metallischen Verunreinigungen — schüttelt 1 min, läßt absitzen und trennt ab. Je nach der Intensität der Verfärbung des Dithizons gibt man eine weitere, gegebenenfalls kleinere Portion (z. B. 0,2 ml) hinzu und schüttelt wieder aus. Diese Operation wiederholt man solange, bis sich 0,2 ml Dithizon nach dem Schütteln praktisch nicht mehr verfärben; das Gesamtvolumen der Dithizonlösung wird notiert (= a ml). Zur Feststellung der Empfindlichkeit der Reaktion fügt man nun eine gemessene Menge einer Metallsalzlösung — z. B. 0,3 μg Zink in Form von Chlorid — hinzu und wiederholt die Extraktion; dabei werden b ml Dithizon verbraucht. (Da sich so stark verdünnte Metallsalzlösungen nicht lange unverändert aufbewahren lassen, stellt man sie jedesmal vor Gebrauch aus einer konzentrierteren, z. B. 0,1 m oder 0,01 m Stammlösung her, wobei zur Verdünnung stets metallfrei geschütteltes Wasser dient, das mit etwas NH_3 auf etwa p_H 7,5 eingestellt worden ist.)

Schließlich stellt man in einem ohne Antimon ausgeführten Blindversuch, der sämtliche Operationen durchläuft, den durch Reagentien und Geräte eingeschleppten Metallgehalt fest (= c ml Dithizon). Aus den drei verbrauchten Volumina Dithizon berechnet sich der Fremdmetallgehalt des Antimons (bei einer Einwaage von 1 g) wie folgt:

$$\frac{0{,}3\,(a-c)}{b \cdot 10000} = \% \text{ Fremdmetall, ausgedrückt als Zn.}$$

Diskussion des Verfahrens

1. Die relative Genauigkeit der Methode ist natürlich nicht sehr groß; die nicht ganz zu vermeidende Unsicherheit in der Bestimmung des Blindwertes sowie die Tatsache, daß die Gesamtverunreinigung als irgendein freigewähltes Metall (z. B. Zink) ausgedrückt werden, sind hauptsächlich dafür verantwortlich zu machen. Ein relativer Fehler von $\pm$ 20—30% oder noch mehr muß wohl in Betracht gezogen werden, doch soll, wie in der Einleitung bereits erwähnt wurde, mehr die *Größenordnung* der Fremdmetalle ermittelt werden. Im Bedarfsfalle könnten Genauigkeit und Empfindlichkeit durch noch weitere Verfeinerung der Technik — z. B. dadurch daß man mit noch verdünnterer Dithizonlösung arbeitet oder durch Entfernen des nicht komplexgebundenen grünen Anteils des Dithizons mit sehr verdünnter metallfreier Ammoniaklösung und nachheriges Colorimetrieren der roten Lösung — wahrscheinlich noch weiter gesteigert werden.

2. Von den eingangs erwähnten 17 Metallen werden unter den gewählten Bedingungen trotz des maskierenden Effektes des Tartrats alle außer Pd, Tl und Bi erfaßt, wie diesbezügliche Versuche gezeigt haben. Die Empfindlichkeit des Zinn(II)-nachweises ist infolge Maskierung so stark herabgesetzt, daß geringe Mengen nicht mehr bestimmt werden können. Auf Indium wurde nicht geprüft, da das Reinstantimon in Verbindung mit diesem Metall gebraucht werden sollte.

3. Nichtmetallische Verunreinigungen wie etwa Schwefel oder Selen werden natürlich nicht miterfaßt. Es hat sich aber gezeigt, daß Antimon-

proben, deren Fremdmetallgehalt, nach der beschriebenen Methode bestimmt, bei etwa 10^{-5}% oder darunter liegt, gute Halbleitereigenschaften aufweisen; es muß deshalb angenommen werden, daß nichtmetallische Verunreinigungen sowie solche von mit Dithizon nicht erfaßbaren Metallen im vorliegenden Fall keine sehr große Rolle spielen können.

4. Es muß nochmals betont werden, daß keine Versuche unternommen worden sind, die chemische Natur der Verunreinigungen festzustellen. Um einzelne Fremdmetalle zu identifizieren, müßte das Verfahren durch Variation der Versuchsbedingungen wie Änderung des p_H-Wertes oder Zugabe von verschiedenen Tarnungsmitteln selektiver gestaltet werden.

Zusammenfassung

Es wird eine verhältnismäßig einfache und schnelle, ohne apparativen Aufwand durchführbare Methode zur Bestimmung von metallischen Verunreinigungen in reinstem Antimon mit Halbleitereigenschaften beschrieben. Diese basiert auf dem bekannten Dithizonverfahren und gestattet bei einer Einwaage von etwa 1 g Fremdmetalle in der Größenordnung von 0,00001—0,000001% zu erfassen. Die Probe wird mit Brom zur Reaktion gebracht und das entstandene Antimonbromid in schwach ammoniakalischer Seignettesalz-Lösung gelöst, worauf die Summe der metallischen Verunreinigungen durch „extraktive Titration" mit Dithizonlösung bestimmt wird. Es werden Einzelheiten über die Reinigung von Geräten und Reagentien angeführt. Von den mit Dithizon reagierenden Metallen werden wegen des maskierenden Effektes von Tartrat allenfalls anwesendes Pd, Tl, Bi und Sn nicht erfaßt, ebensowenig natürlich nichtmetallische Verunreinigungen. Antimonproben, deren mit der beschriebenen Methode bestimmter Fremdmetallgehalt bei etwa 0,00001% oder darunter liegt, weisen gute Halbleitereigenschaften auf. Die relative Genauigkeit des Verfahrens wird auf etwa $\pm$ 30% veranschlagt. Die Verunreinigungen werden insgesamt bestimmt, und es werden keine Anstrengungen zu ihrer Identifizierung unternommen.

Literatur

[1] Fischer, H.: Wiss. Veröff. Siemens-Konzern **4**, 158 (1925); vgl. diese Z. **71**, 465 (1927). — [2] Fischer, H., und G. Leopoldi: diese Z. **103**, 241 (1935). — [3] Fischer, H., G. Leopoldi und H. v. Uslar: diese Z. **101**, 1 (1935). — [4] Kant, A., J. P. Cali and H. D. Thompson: Analyt. Chemistry. **28**, 1867 (1956); vgl. diese Z. **157**, 215 (1957). — [5] Morrison, G. H., and J. F. Cosgrove: Analyt. Chemistry **28**, 320 (1956), vgl. diese Z. **154**, 317 (1957). — [6] Trendelenburg, F.: Angew. Chem. **66**, 520 (1954). — [7] Welker, H.: Z. Naturforsch. **7a**, 744 (1952); **8a**, 248 (1953). — [8] Wilkins, jr., E. S., C. E. Willoughby, E. O. Kraemer and F. L. Smith: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **7**, 33 (1935); vgl. diese Z. **108**, 73 (1937).

Dr. E. Häberli, Analytische Laboratorien der Siegfried Aktiengesellschaft, Zofingen, (Schweiz)

Aus dem chemischen Laboratorium der Versuchsanstalt der Metallwerk Plansee Ges.m.b.H., Reutte/Tirol

Zur Abtrennung von Niob, Tantal und Titan in Ferrotantalniob

Von

E. Lassner und R. Scharf

(Eingegangen am 15. Oktober 1957)

Die kürzlich von E. Lassner u. H. Weisser[1] veröffentlichte Methode zur Abtrennung von Niob, Tantal und Titan in Hartmetallen haben wir nun auch auf die Abscheidung dieser Elemente in Ferrotantalniob angewandt. Auf Grund der, im Vergleich zu einem Hartmetall, anderen Zusammensetzung der Proben und vor allem wegen des hohen Gehaltes an Eisen, muß der Arbeitsvorgang etwas abgeändert werden. Schon in der früheren Veröffentlichung[1] ist erwähnt worden, daß durch die Anwesenheit von Fluoridion die Niederschläge manchmal kolloidal sind und sich kaum quantitativ filtrieren lassen, besonders wenn zum Lösen der Probe eine zu große Menge an Flußsäure verwendet worden ist. Diese Erscheinung kann auch bei Ferrotantalniobproben immer beobachtet werden. Da jedoch Flußsäure zum Lösen unumgänglich notwendig ist, muß ein Maskierungsmittel für Fluoridion gefunden werden, dessen Affinität zum Fluoridion größer ist, als die des Tantals, Niobs und Titans. Eine Verbindung, die diesen Voraussetzungen entspricht, ist die Borsäure. Bereits orientierende Versuche mit Zusätzen an Borsäure zeigten ein flockiges Ausfallen der Erdsäurehydrate, wobei der Niederschlag etwa die Beschaffenheit von Eisen- oder Aluminiumhydroxyd besaß.

Der Borsäurezusatz erwies sich auch bei der Analyse von Hartmetallen günstig, besonders wenn die Gehalte an Tantal, Niob und Titan gering waren.

Die Menge an Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) und Glycerin wurde im Verhältnis zur Einwaage etwas erhöht.

Experimentelles

Lösungen und Reagentien. ÄDTA, fest, kein p.a.-Präparat erforderlich; Flußsäure p.a., Fa. Merck; Salpetersäure D 1,74; 25%iges Ammoniak; Wäßrige 4%ige Borsäurelösung; Glycerin, chem. rein.

Arbeitsvorschrift. 0,1 g Probe werden in der Hitze mit 5 ml Salpetersäure und gerade soviel Flußsäure versetzt, daß vollständige Lösung eintritt. Man verdünnt mit 20 ml Wasser, setzt 15 ml Glycerin und 50 ml Borsäurelösung zu und mischt gut durch. Die Lösung gießt man in ein Gemisch von 150 ml Ammoniak, 150 ml Wasser und 2 g ÄDTA und erhitzt zum Sieden. Während des Erhitzens kommt es

zur allmählichen Fällung und nach 2—3 min Kochen ist der Niederschlag flockig ausgefallen. Nach dem Absitzenlassen in der Wärme, filtriert man durch ein Weißbandfilter und wäscht mit heißem, ammoniakhaltigem Wasser gut nach. Das Filter wird verascht und der Niederschlag bei 1000° C geglüht.

Um Vergleichswerte zu erhalten, untersuchten wir verschiedene Ferrotantalniobproben nach der beschriebenen Methode und auch nach folgender Vorschrift:

Nach dem Lösen in einem Gemisch von Fluß- und Salpetersäure wird nach Maskierung von Tantal, Niob und Titan mit Weinsäure das Eisen mit Ammoniumsulfid gefällt und abgetrennt. Niob, Tantal und Titan werden anschließend als Kupferronate gefällt und zu den Oxyden verglüht.

Resultate

Die Tab. 1 zeigt eine Gegenüberstellung der nach beiden Methoden gefundenen Werte der Oxydsummen.

Tabelle 1

mg Oxydsumme (Kupferronfällung)	mg Oxydsumme (Ammoniakfällung)	mg Diff.
86,5	86,4	—0,1
86,5	86,4	—0,1
86,9	86,3	—0,6
86,9	87,3	+0,4
86,9	87,5	+0,6
86,9	86,6	—0,3

Zusammenfassung

Es wird eine weitere Anwendungsmöglichkeit der Äthylendiamintetraessigäure als Maskierungsmittel bei Fällungen von Niob, Tantal und Titan mit Ammoniak in Ferrotantalniobproben angegeben. Zur Verbesserung der Filtrierbarkeit der Niederschläge werden vor der Fällung Glycerin und Borsäure zugesetzt, wobei letztere die störenden Eigenschaften des Fluoridions durch Bildung von Fluorborsäure beseitigt.

Literatur

[1] Lassner, E., u. H. Weisser: diese Z. **157**, 343 (1957).

Dipl. Ing. Dr. techn. E. Lassner, Metallwerk Plansee Ges.m.b.H., Reutte/Tirol, Österreich

Die flammenphotometrische Bestimmung von Calcium, Strontium und Barium nebeneinander

Von
W. Schuhknecht und H. Schinkel

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 17. Oktober 1957)

Die klassischen Methoden zur Trennung der Erdalkalien, welche meist auf der unterschiedlichen Löslichkeit verschiedener Erdalkalisalze in Alkoholen bzw. Gemischen organischer Lösungsmittel beruhen, sind überaus zeitraubend. Sie sind überdies zur Bestimmung geringer Mengen eines Erdalkalis neben einem großen Überschuß der beiden anderen ungeeignet, weil die einzelnen Verbindungen doch nicht ganz unlöslich in den verwendeten Lösungsmitteln sind und andererseits auch leichtlösliche Verbindungen von schwerlöslichen eingeschlossen werden können. Eine Ergänzung der chemischen Verfahren durch leistungsfähigere physikalisch-chemische erscheint daher höchst wünschenswert*.

Wir haben versucht, die Flammenphotometrie zur Lösung dieses analytischen Problems heranzuziehen. Hierbei stand von vornherein fest, daß auch die flammenphotometrische Bestimmung der drei Erdalkalien nebeneinander auf gewisse Schwierigkeiten stoßen würde, denn in den Erdalkalispektren treten neben Linien zahlreiche und ausgedehnte Banden auf. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Calcium, Strontium und Barium wird daher praktisch jede Linie oder Bande eines Elementes von den Banden der beiden anderen Elemente mehr oder weniger überlagert. Hieraus ergibt sich eine Beeinflussung der Messung, die — besonders bei extremen Konzentrationsverhältnissen — nicht vernachlässigt werden kann.

Wie bei allen flammenphotometrischen Verfahren sind auch bei Analyse von Erdalkaligemischen mehrere wesentliche Faktoren[2] zu beachten. Es sind dies:

1. Die „*Querempfindlichkeit*", d. h. die Erhöhung des Meßwertes für das gesuchte Element durch die von den anderen Erdalkalien emittierte Strahlung, von welcher ein mehr oder minder großer Anteil das Filter passiert. Bei Monochromatoren wird die *Querempfindlichkeit* von dem spaltbreiteabhängigen Durchlaßbereich und vom Streulicht im Gerät bestimmt.

* Einen derartigen Versuch unternahmen z. B. Drekopf u. Winzen[1], welche die thermische Zersetzung von Erdalkalicarbonaten zur Analyse heranzogen.

2. Die gegenseitige „*Anregungsbeeinflussung*" der drei Erdalkalien in der Flamme.

3. Der „*Einfluß der Anionen*" auf die Zerstäubung der Probenlösung sowie auf die Verdampfung und Anregung in der Flamme.

Die Bestimmung der drei Erdalkalien nebeneinander wird, wie bereits erwähnt, vor allem durch die Querempfindlichkeit erschwert. Die Auswahl von für die Analyse geeigneten Linien bzw. Banden ist daher von großer

Abb. 1. Flammenphotometer nach Dr. Schuhknecht

Bedeutung. Auf den ersten Blick scheint ein Monochromator zur Isolierung der günstigen Wellenlängen besser geeignet als ein Filter. Wir haben unsere Vorversuche aus diesem Grund sowohl mit einem modernen Quarzmonochromator als auch mit dem Flammenphotometer nach Dr. Schuhknecht* (Abb. 1) durchgeführt.

I. Vergleich von Monochromator und Filterphotometer

Der Monochromator wurde in Verbindung mit einem Beckman-Direktzerstäuber-Brenner betrieben, welcher mit Wasserstoff und Sauerstoff gespeist wurde. Zu den Intensitätsmessungen im Bereich von 400—620 mμ diente ein Sekundärelektronenvervielfacher der Type IP 28, zu den Messungen im Bereich von 620—900 mμ eine rotempfindliche Photozelle der Type MC 100 rV. Der vom Vervielfacher bzw. der Photozelle gelieferte Photostrom wurde vor Messung mit einem Lichtmarkengalvanometer verstärkt. Um kleine Spaltbreiten anwenden, also mit hoher Auflösung arbeiten zu können, wurden Verstärkungsgrad und Speisespannung so hoch wie möglich gewählt.

* Hersteller: Electronest, Saarbrücken.

Bei dem Flammenphotometer, einem mit serienmäßigen Filtern ausgerüsteten Gerät, fand ein mit Acetylen und Luft gespeister Vorkammerzerstäuberbrenner Anwendung. Als Strahlungsempfänger diente ein Photoelement der Type UZE, dessen Empfindlichkeit über den gesamten Spektralbereich auch ohne Verstärkung ausreichend war.

In Tab. 1 sind die gegenseitigen Querempfindlichkeiten der Erdalkalien für beide Anordnungen (M = Monochromator; F = Flammenphotometer) wiedergegeben.

Wie Tab. 1 zeigt, besteht zwischen der Trennleistung moderner Filtergeräte und Monochromatoren kein grundsätzlicher Unterschied. Wegen der besseren Reproduzierbarkeit der Meßwerte* und der viel einfacheren Handhabung haben wir unsere weiteren Versuche mit dem Filterphotometer durchgeführt.

II. Auswahl der Analysenlinien bzw. -banden

1. Calcium

Die Meßwerte der Calciumemission bei 622, 553,3 und 422,7 mμ stehen etwa im Verhältnis 100:10:2**. Im Hinblick auf die geringe Querempfindlichkeit für Strontium und Barium wäre die Calciumlinie $\lambda = 422{,}7$ am besten geeignet; ihre Intensität

Tabelle 1

Zu bestimmendes Element	Ca						Sr				Ba					
Wellenlänge in mμ	622		553,3		422,7		671		460,7		873		553,6		513,7	
Gerät	F	M	F	M	F	M	F	M	F	M	F	M	M		M	
Spaltbreite in mm	—	0,12	—	0,04	—	0,06	—	1,60	—	0,06	—	0,32	0,04		0,04	
1 mg Ca/100 ml	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		100	
1 mg Sr/100 ml																
25 mg Ba/100 ml																
50 mg Ca/100 ml							200	>1000	17	14	15	11	>1000		10	
50 mg Sr/100 ml	360	123	21	16	26	23					16	8	18		12	
50 mg Ba/100 ml	19	21	165	210	14	13	48	950	89	33						

* Infolge des hohen Verstärkungsgrades waren die Monochromatorwerte höchstens auf ± 1% genau, die Werte des Filterphotometers auf ± 0,5% genau reproduzierbar.

** Die Verhältniszahlen sind keine echten Intensitätsverhältnisse, da die spektrale Empfindlichkeit des Empfängers in die Messung eingegangen ist.

ist aber so klein, daß sie für die Bestimmung geringer Gehalte ausscheidet. In Gegenwart von viel Barium ist daher die Ca-Bande bei 622 μ, bei Anwesenheit von viel Strontium die Bande bei 553,3 mμ anzuwenden.

2. Strontium

Beim Strontium muß man zwischen der Bande bei 671 mμ und der Linie $\lambda = 460{,}7$ mμ wählen; der Meßwert für die Bande verhält sich zum Meßwert für die Linie etwa wie 4:1. Bei Anwesenheit von viel Barium verdient die Bande den Vorzug, für die Bestimmung von Strontium neben viel Calcium ist die Strontiumlinie $\lambda = 460{,}7$ mμ geeigneter. Auch bei Benutzung der Bande läßt sich jedoch noch 1 Teil Strontium neben 300 Teilen Calcium einwandfrei bestimmen.

3. Barium

Da Barium in der Flamme schlechter angeregt wird als Calcium und Strontium, ist die Querempfindlichkeit für diese Elemente relativ hoch. Brauchbar sind die Wellenlängen 513,7 und 873 mμ. Da für 513,7 mμ kein Filter zur Verfügung stand, führten wir alle Photometermessungen bei 873 mμ durch. Ersetzt man die Zelle UZE durch ein besonderes ultrarotempfindliches Photoelement, so wird die Empfindlichkeit für Barium noch um eine Zehnerpotenz erhöht*.

III. Arbeitsvorschrift zur Bestimmung von Calcium, Strontium und Barium nebeneinander

1. Lösungen und Reagentien

Für die flammenphotometrische Bestimmung der Erdalkalien nebeneinander sind folgende Lösungen erforderlich:

a) Calciumstammlösung Ca 1 mit einem Gehalt von 1000 mg Ca/100 ml. Zur Herstellung löst man 24,96 g getrocknetes Calciumcarbonat (spektralrein**) in 500 ml n Säure***, verkocht das Kohlendioxyd und füllt nach dem Erkalten mit dest. Wasser unter Umschütteln auf 1000 ml auf.

b) Calciumstammlösung Ca 2 mit einem Gehalt von 10,00 mg Ca/100 ml. Man verdünnt 10,00 ml der Lösung Ca 1 mit dest. Wasser auf 1000 ml.

c) Strontiumstammlösung Sr 1 mit einem Gehalt von 1000 mg Sr/100 ml. Zur Herstellung löst man 16,84 g getrocknetes Strontiumcarbonat (spektralrein**) in 228 ml n Säure***, verkocht das Kohlendioxyd und füllt nach dem Erkalten mit dest. Wasser unter Umschütteln auf 1000 ml auf.

d) Strontiumstammlösung Sr 2 mit einem Gehalt von 10,00 mg Sr/100 ml. Man verdünnt 10,00 ml der Lösung Sr 1 mit dest. Wasser auf 1000 ml.

e) Bariumstammlösung Ba 1 mit einem Gehalt von 1000 mg Ba/100 ml. Zur Herstellung löst man 14,38 g getrocknetes Bariumcarbonat (spektralrein**) in 146 ml n Säure***, verkocht das Kohlendioxyd und füllt nach dem Erkalten mit dest. Wasser unter Umschütteln auf 1000 ml auf.

---

* Bei Ausführung der Testanalysen stand eine solche Zelle noch nicht zur Verfügung.

** Wir verwendeten die spektralreinen Präparate der Firma Johnson, Matthey und Co., London.

*** Das Anion der Säure muß mit dem Anion der Probenlösung übereinstimmen.

f) Bariumstammlösung Ba 2 mit einem Gehalt von 10 mg Ba/100 ml. Man verdünnt 10,00 ml der Lösung Ba 1 mit dest. Wasser auf 1000 ml.

g) Calciumleitlösung mit einem Gehalt von 50,00 mg Ca/100 ml.

h) Strontiumleitlösung mit einem Gehalt von 50,00 mg Sr/100 ml, sowie

i) Bariumleitlösung mit einem Gehalt von 50,00 mg Ba/100 ml.

Die unter g—i aufgeführten Leitlösungen werden durch Verdünnen der entsprechenden Stammlösungen (Ca 1, Sr 1 und Ba 1) mit dest. Wasser hergestellt.

2. Grundlagen der Arbeitsvorschrift

Die Eichkurven der drei Erdalkalimetalle verlaufen bei Anregung ihrer Spektren in der Acetylen-Luftflamme im Konzentrationsbereich von 0—50 mg/100 ml genau geradlinig. Die Ermittlung einzelner Punkte der Eichkurven mit Hilfe einer Anzahl von Eichlösungen ist daher überflüssig, es genügt vielmehr nach Kompensation des Flammenuntergrundes die Geräteempfindlichkeit mit Erdalkalileitlösung, welche 50 mg Erdalkali/100 ml enthält, einzuregeln. Hat man z. B. für diese Konzentration einen Ausschlag des Lichtmarkengalvanometers von 100 Skalenteilen gewählt, so erhält man den Erdalkaligehalt einer Probelösung (in mg/100 ml), indem man den bei ihrer Untersuchung beobachteten Ausschlag durch 2 teilt. Infolge von Querempfindlichkeit und Anregungsbeeinflussung sind die so ermittelten Werte aber nur dann exakt, wenn ein Erdalkalimetall allein vorliegt, bzw. wenn seine Konzentration mindestens zwanzigmal so hoch ist wie die Konzentration der anderen Erdalkalien. Trifft diese Voraussetzung nicht zu, so erhält man lediglich einen *Rohwert*.

Da die gegenseitige Emissionsbeeinflussung der Erdalkalien nur gering ist, bewirken die Querempfindlichkeiten eine nahezu additive Erhöhung der Anzeige für das zu messende Element, d. h. man kann die Abweichung des Rohwerts vom wahren Gehalt bei Kenntnis der Querempfindlichkeit verringern und kommt so zu einem *Näherungswert*.

Zur Durchführung dieser Korrektur ist eine einmalige Bestimmung folgender Querempfindlichkeiten erforderlich:

a) Querempfindlichkeit von 500 mg Sr/100 ml sowie Querempfindlichkeit von 500 mg Ba/100 ml für die Wellenlängen 622 bzw. 553,3 mμ* nach Einstellen der Geräteempfindlichkeit auf 100 Skalenteile für die Calciumleitlösung (g),

b) Querempfindlichkeit von 500 mg Ca/100 ml sowie Querempfindlichkeit von 500 mg Ba/100 ml für die Wellenlängen 671 bzw. 460,7* mμ nach Einstellen der Geräteempfindlichkeit auf 100 Skalenteile für die Strontiumleitlösung (h), und

c) Querempfindlichkeit von 500 mg Ca/100 ml sowie Querempfindlichkeit von 500 mg Sr/100 ml für die Wellenlängen 873 bzw. 513,7* mμ

* Selbstverständlich wird man nur die Querempfindlichkeit für die bei der Analyse tatsächlich benutzten Wellenlängen bzw. Filter ermitteln.

nach Einstellen der Geräteempfindlichkeit auf 100 Skalenteile für die Bariumleitlösung (i).

Teilt man die bei Ermittlung der Querempfindlichkeiten festgestellten Zahlenwerte (Skalenteile Ausschlag) durch 1000, so erhält man die jeweils durch 1 mg Störelement vorgetäuschten Mengen des zu bestimmenden Elementes. Diese Quotienten, welche als Korrekturfaktoren dienen, werden zweckmäßig in einer Tabelle* zusammengefaßt (Tab. 2).

Tabelle 2

Gesuchtes Element	Wellenlänge in mμ	Korrekturfaktoren für anwesendes		
		Ca	Sr	Ba
Ca	622	—	0,072	0,004
	553,3	—	0,013	0,041
Sr	671	0,024	—	0,010
	460,7	0,004	—	0,019
Ba	873	0,062	0,040	—
	513,7	n. best.	n. best.	—

Aus den für die einzelnen Erdalkalien gemessenen *Rohwerten* werden unter Benutzung der Korrekturfaktoren als erstem Schritt der Auswertung die *Näherungswerte* errechnet. Letztere dienen als Grundlage für die genaue Gehaltsbestimmung, die als zweite und endgültige Auswertung nach dem sogenannten Einschachtelungsverfahren erfolgt. Bei letzterem vergleicht man die Probenlösung mit zwei Vergleichslösungen, deren Konzentration am gesuchten Element etwas über bzw. etwas unter dem bei der ersten Auswertung ermittelten Näherungswert liegt, deren Gehalt an den beiden anderen Erdalkalien jedoch genau den zugehörigen Näherungswerten entsprechen**. Begonnen wird mit der Einschachtelung des in höchster Konzentration vorliegenden Elementes. Die Geräteempfindlichkeit wird hierbei — wenn möglich — so einreguliert, daß die Vergleichslösung mit dem höheren Gehalt am gesuchten Element einen Ausschlag von 100 Skalenteilen gibt.

Da man die Eichkurven in dem kleinen, von Probelösung und Vergleichslösungen überdeckten Bereich als Gerade ansehen kann, ergibt sich — wenn c_o und c_u die obere und untere Konzentration des gesuchten Elements in den Vergleichslösungen sind — der gesuchte wahre

* Korrekturfaktoren gelten nur für die Kombination von Filter und Photoelement, mit deren Hilfe sie bestimmt wurden. Die obigen Werte beziehen sich auf die bei unserer Arbeit benutzte Anordnung mit Filtern des Baujahrs 1954; heute lassen sich noch trennschärfere Filter herstellen.

** Dieser Zusatz kann unterbleiben, wenn die Konzentration dieser Elemente bei oder unter $^1/_{20}$ der Konzentration des zu bestimmenden Elementes liegt.

Gehalt c_p der Probenlösung nach der Gleichung:

$$c_p = c_u + \frac{(c_o - c_u)\,(A_p - A_u)}{A_o - A_u}$$

Hierbei bedeuten A_p, A_o und A_u die bei Untersuchung von Probelösung bzw. Vergleichslösung gemessenen Ausschläge. In gleicher Weise bestimmt man anschließend den wahren Gehalt der Probenlösung an den beiden anderen Erdalkalien; beim Ansetzen der hierzu erforderlichen Vergleichslösungen legt man jedoch die bereits ermittelten wahren Gehalte der — bei richtiger Reihenfolge der Messungen — in höherer Konzentration vorliegenden Störelemente zu Grunde.

3. Durchführung von Untersuchungen

Man beginnt mit der Herstellung einer *Probenlösung*, welche die in einer Einwaage von 1000 mg Probe vorhandenen Erdalkalien in 100 ml enthält. Bei wasserlöslichen Erdalkaliverbindungen löst man 1000 mg direkt in dest. Wasser und verdünnt auf 100 ml. Gesteins- und Mineralproben müssen in Säure gelöst bzw. aufgeschlossen werden. Außer einem etwaigen Säureüberschuß, welcher durch Abdampfen beseitigt werden kann, sind Schwermetalle, Kieselsäure und Phosphorsäure zu entfernen. Die Alkalien können bei der flammenphotometrischen Bestimmung der Erdalkalien stören, wenn sie in nennenswerter Konzentration vorliegen; besonders störend sind geringe Lithiumgehalte für die Strontiumbestimmung bei 671 mμ und geringe Kaliumgehalte für die Bariumbestimmung bei 873 mμ. In solchen Fällen hilft nur die chemische oder physikalisch-chemische Trennung* der Erdalkalien von den Alkalien.

Von der von obengenannten Störstoffen freien Probenlösung setzt man Verdünnungen im Verhältnis 1:5 und 1:10 an und prüft — jeweils nach Einstellung der Empfindlichkeit des Flammenphotometers auf einen Ausschlag von 100 Skalenteilen für 50 mg Erdalkali —, welche der Lösungen den größten, noch unter 100 Skalenteilen liegenden Ausschlag ergibt. Teilt man die abgelesenen Zahlenwerte durch 2 und multipliziert sie anschließend mit dem Verdünnungsfaktor (1, 5 oder 10), so bekommt man den *Rohwert* der Konzentration von den drei Erdalkalien. Bei der weiteren Untersuchung befolgt man die Angaben von III, Abs. 2. Die gesamte Arbeitsweise soll nachstehend an drei praktischen Beispielen näher erläutert werden.

Beispiel A

Als Probenlösung diente eine Testlösung mit *213,0 mg Ca + 347,0 mg Sr + 168,0 mg Ba/100 ml*

Messung und 1. Auswertung

Gesuchtes Element	Verdünnung	Skt	$\frac{\text{Skt}}{2}$ = mg	x Verd. Faktor = Rohwert	vorgetäuschte Gehalte durch			Ergebnis der 1. Auswertung = Näherungswert
					Ca	Sr	Ba	
Ca	1:5	94,0	47,0	235,0	—	4,7	7,4	223
Sr	1:10	71,5	36,0	360,0	5,6	—	1,9	352
Ba	1:5	74,0	37,0	185,0	14,6	14,4	—	156

* Nach unveröffentlichten Versuchen der Verfasser kann man Gemische von Alkali- und Erdalkalichloriden durch Eindampfen mit einer wäßrigen Aufschlämmung von Quecksilberoxyd in Hydroxyde überführen und anschließend die Alkalihydroxyde bei 600° C in Vakuum verdampfen.

Einschachtelung und 2. Auswertung

Gemessen wurden:

Sr-Lösung c_o) 360,0 mg Sr + 223 mg Ca + 156 mg Ba/100 ml: 100,0 Skt = A_o
Sr-Lösung c_u) 340,0 mg Sr + 223 mg Ca + 156 mg Ba/100 ml: 94,5 Skt = A_u
Testlösung c_p) : 96,0 Skt = A_p

$$c_{pSr} = 340 + \frac{20 \cdot 1{,}5}{5{,}5} = 345{,}5 \text{ mg Sr}$$

Ca-Lösung c_o) 240,0 mg Ca + 346 mg Sr + 156 mg Ba/100 ml: 100,0 Skt = A_o
Ca-Lösung c_u) 200,0 mg Ca + 346 mg Ca + 156 mg Ba/100 ml: 84,0 Skt = A_u
Testlösung c_p) : 88,5 Skt = A_p

$$c_{pCa} = 200 + \frac{40 \cdot 4{,}5}{16} = 211{,}2 \text{ mg Ca}$$

Ba-Lösung c_o) 200 mg Ba + 211 mg Ca + 346 mg Sr/100 ml: 100,0 Skt = A_o
Ba-Lösung c_u) 150 mg Ba + 211 mg Ca + 346 mg Sr/100 ml: 79,0 Skt = A_u
Testlösung c_p) : 85,5 Skt = A_p

$$c_{pBa} = 150 + \frac{50 \cdot 6{,}5}{21} = 165{,}5 \text{ mg Ba}$$

Beispiel B

Als Probenlösung diente eine Testlösung mit *113,0 mg Ca + 0,34 mg Sr + 1,60 mg Ba/100 ml*

Messung und 1. Auswertung

Gesuchtes Element	Verdünnung	Skt	$\frac{\text{Skt}}{2}$ = mg	x Verd. Faktor = Rohwert	vorgetäuschte Gehalte durch			Ergebnis der 1. Auswertung = Näherungswert
					Ca	Sr	Ba	
Ca	1:5	45,5	22,8	114,0	—	0,0	0,4	113,6
Sr	—	6,8	3,4	3,4	2,8	—	0,1	0,5
Ba	—	21,0	10,5	10,5	7,1	0,1	—	3,3

Einschachtelung und 2. Auswertung.

Gemessen wurden:

Ca: Da Ca in großem Überschuß vorliegt, ergibt die 1. Auswertung bereits den genauen Gehalt: *113,6 mg Ca*

Ba-Lösung c_o) 4,0 mg Ba + 114 mg Ca + 0,5 mg Sr/100 ml: 21,4 Skt = A_o
Ba-Lösung c_u) 0,0 mg Ba + 114 mg Ca + 0,5 mg Sr/100 ml: 14,6 Skt = A_u
Testlösung c_p) : 17,3 Skt = A_p

$$c_{pBa} = 0 + \frac{4 \cdot 2{,}7}{6{,}8} = 1{,}59 \text{ mg Ba}$$

Sr-Lösung c_o) 1,0 mg Sr + 114 mg Ca + 1,6 mg Ba/100 ml: 100,0 Skt = A_o
Sr-Lösung c_u) 0,0 mg Sr + 114 mg Ca + 1,6 mg Ba/100 ml: 70,0 Skt = A_u
Testlösung c_p) : 80,0 Skt = A_p

$$c_{pSr} = 0 + \frac{1{,}0 \cdot 10}{30} = 0{,}33 \text{ mg Sr}$$

Beispiel C

Als Probenlösung diene eine Testlösung mit *0,25 mg Ca + 282,0 mg Sr + 63,5 mg Ba/100 ml*

Messung und 1. Auswertung

Gesuchtes Element	Verdünnung	Skt	$\frac{\text{Skt}}{2}$ = mg	x Verd. Faktor = Rohwert	vorgetäuschte Gehalte durch			Ergebnis der 1. Auswertung = Näherungswert
					Ca	Sr	Ba	
Ca	—	14,0	7,0	7,0	—	3,6	3,0	0,4
Sr	1:10	56,0	28,0	280,0	0,0	—	0,8	279
Ba	1:5	30,0	15,0	75,0	0,4	3,0	—	72

Einschachtelung und 2. Auswertung.

Gemessen wurden:

Sr-Lösung c_o) 300,0 mg Sr + 72 mg Ba/100 ml: 100,0 Skt = A_o
Sr-Lösung c_u) 250,0 mg Sr + 72 mg Ba/100 ml: 85,0 Skt = A_u
Testlösung c_p) : 95,0 Skt = A_p

$$c_{pSr} = 250 + \frac{50 \cdot 10}{15} = 283{,}3 \text{ mg Sr}$$

Ba-Lösung c_o) 80,0 mg Ba + 283 mg Sr/100 ml: 100,0 Skt = A_o
Ba-Lösung c_u) 50,0 mg Ba + 283 mg Sr/100 ml: 65,0 Skt = A_u
Testlösung c_p) : 81,5 Skt = A_p

$$c_{pBa} = 50 + \frac{30 \cdot 16{,}5}{35{,}0} = 64{,}2 \text{ mg Ba}$$

Ca-Lösung c_o) 1,0 mg Ca + 283 mg Sr + 64 mg Ba/100 ml: 100,0 Skt = A_o
Ca-Lösung c_u) 0,0 mg Ca + 283 mg Sr + 64 mg Ba/100 ml: 76,0 Skt = A_u
Testlösung c_p) : 82,5 Skt = A_p

$$c_{pCa} = 0 + \frac{1{,}0 \cdot 6{,}5}{24{,}0} = 0{,}27 \text{ mg Ca}.$$

In Beispiel C sind die Querempfindlichkeiten für Strontium und Barium so groß, daß bei einem Gesamtausschlag von 100 Skalenteilen nur 10 Skalenteile für 1,0 mg Ca/100 ml verbleiben. Wir verwendeten deshalb einen kleinen Kunstgriff: Wir erhöhten die Geräte-Empfindlichkeit auf ein Mehrfaches und holten die bei Analyse von Ca-Lösung c_o über die Skala auswandernde Lichtmarke mit Hilfe der Kompensationseinrichtung wieder auf 100 Skalenteile zurück und maßen anschließend Ca-Lösung c_u und Testlösung c_p, d. h. wir arbeiteten mit unterdrücktem Nullpunkt*.

4. Belegversuche

Zur Prüfung unserer Arbeitsvorschrift haben wir Testlösungen verschiedener Zusammensetzung untersucht. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse dieser Analysen enthält Tab. 3.

* Diese wertvolle Möglichkeit fehlt bei praktisch allen Spektralphotometern und vielen Flammenphotometern.

Tabelle 3

Testlösung	Konzentrations-Verhältnis			Ca			Sr			Ba		
	Ca	Sr	Ba	Soll mg	gefunden mg	rel. Fehler %	Soll mg	gefunden mg	rel. Fehler %	Soll mg	gefunden mg	rel. Fehler %
A	1	2	1	213,0	211,2	— 0,8	347,0	345,5	— 0,4	168,0	169,5	— 1,5
B	300	1	5	113,0	113,6	+ 0,6	0,34	0,334	— 1,8	1,60	1,59	— 0,6
C	1	1100	250	0,25	0,27	+ 8,0	282,0	283,3	+ 0,5	63,50	64,20	+ 1,1
D	2	1	2	48,80	49,96	+ 1,8	22,50	22,64	+ 0,6	37,20	37,53	+ 0,9
E	1	2	1	2,60	2,58	— 0,8	4,40	4,37	— 0,7	3,00	2,95	— 1,7
F	2	1	40	0,34	0,35	+ 2,9	0,16	0,16	± 0	6,40	6,20	— 3,1
G	1	10	13	24,40	24,61	+ 0,9	256,0	257,3	+ 0,5	316,0	314,3	— 0,5
H	1	100	30	4,20	4,20	± 0	438,0	440,4	+ 0,5	122,0	123,4	+ 1,1
J	3	1	40	36,20	37,07	+ 2,4	12,80	12,88	+ 0,6	524,0	525,0	+ 0,2
K	1	1	20	3,20	3,21	+ 0,3	4,50	4,54	+ 0,9	61,00	61,48	+ 0,8
L	2	1	900	0,88	0,87	— 1,1	0,36	0,35	— 2,6	321,0	323,0	+ 0,6
M	5	1	8	173,0	173,5	+ 0,3	32,20	32,92	+ 2,3	256,0	258,7	+ 1,1
N	20	1	40	141,0	141,7	+ 0,5	7,60	7,64	+ 0,5	313,0	316,0	+ 1,0
O	120	1	250	73,30	72,08	— 1,7	0,62	0,66	+ 6,5	158,0	159,1	+ 0,7
P	5	1	1	201,0	203,2	+ 1,1	41,20	41,14	— 0,1	35,40	35,87	+ 1,3
Q	12	1	1	124,0	124,6	+ 0,5	9,20	9,47	+ 2,9	12,20	12,31	+ 0,9
R	4	3	1	346,0	348,2	+ 0,6	201,0	202,5	+ 0,8	76,80	76,45	— 0,5
S	15	35	1	152,0	151,9	- 0,1	342,0	341,5	— 0,1	9,80	9,82	+ 0,2
T	40	100	1	128,0	128,9	+ 0,7	271,0	274,1	+ 1,1	2,80	2,69	— 3,9
U	100	30	1	63,80	64,95	+ 1,8	22,40	22,80	+ 1,8	6,60	6,59	- 0,2
V	200	600	1	84,00	84,00	± 0	238,0	240,0	+ 0,8	0,42	0,417	— 0,7

Tab. 3 zeigt, daß sich die drei Erdalkalien bis zu einem Konzentrationsverhältnis von 1:100 nebeneinander mit einem relativen Fehler von maximal $\pm$ 3% flammenphotometrisch bestimmen lassen. Bei extremen Konzentrationsverhältnissen z. B. bei Bestimmung von Calcium neben der 1000fachen Menge von Strontium oder Barium kann der relative Fehler allerdings auf $\pm$ 5 bis $\pm$ 10% ansteigen. Wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, ist es nicht möglich durch Kombination chemischer Trennverfahren mit der flammenphotometrischen Arbeitstechnik weiterzukommen; vielmehr zeigten sich die geprüften chemischen Trennverfahren um Größenordnungen unterlegen. Die Flammenphotometrie kann daher mit Recht als z. Zt. bestes Verfahren zur Analyse von Erdalkaligemischen bezeichnet werden.

Zusammenfassung

1. Die analytische Leistung eines anerkannten Monochromatorgeräts wird mit der eines hochwertigen Filterphotometers für den Fall der Bestimmung der drei Erdalkalien nebeneinander verglichen. Wie die Versuchsergebnisse zeigen, ist das Filtergerät dem Monochromator selbst bei dieser schwierigen Untersuchung durchaus ebenbürtig.

2. Es wird eine Arbeitsvorschrift zur Analyse von Erdalkaligemischen mit Hilfe eines Filterphotometers mitgeteilt, welche keinen langwierigen Trennvorgang erfordert.

3. Gemische von Erdalkalisalzen — soweit sie keine störenden Bestandteile enthalten — können bei Anwendung dieser Arbeitsvorschrift in etwa 60 min analysiert werden. Dieser Zeitbedarf liegt zwar über dem für flammenphotometrische Messungen üblichen, bleibt aber beträchtlich hinter dem für chemische Trennverfahren erforderlichen Zeitaufwand zurück.

4. Die Anwendung der Flammenphotometrie ermöglicht — in Gegensatz zu den klassischen Verfahren — selbst bei extremen Konzentrationsverhältnissen die Bestimmung der drei Erdalkalien nebeneinander. Der relative Fehler liegt für ein Konzentrationsverhältnis 1:100 unter $\pm$ 3%, für ein Konzentrationsverhältnis 1:1000 bei $\pm$ 5 bis $\pm$ 10%.

Literatur

[1] Drekopf, K., u. W. Winzen: Brennstoff-Chem. **38**, 208 (1957). — [2] Schuhknecht, W.: Optik **10**, 276 (1953); vgl. diese Z. **145**, 193 (1955).

Dipl.-Chem. Dr. phil. habil. W. Schuhknecht, St. Ingbert (Saar), Ensheimer Str. 35

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

Untersuchungen über Stilbene

XIV. Mitteilung*

Analytische Verwendbarkeit des 4-Stilbenyl-nitrosohydroxylamins „Styrylkupferron"

Von
GÜNTHER DREFAHL und ARTHUR GEISSLER

(Eingegangen am 21. Oktober 1957)

Kupferron, das Ammoniumsalz des Nitroso-phenylhydroxylamins wurde von O. BAUDISCH[1] bereits 1909 in die analytische anorganische Chemie eingeführt und hat seitdem seine Bedeutung mit gewissen Einschränkungen sowohl für Einzelbestimmungen wie besonders für Trennungen beibehalten. Das Reagens hat jedoch grundlegende Nachteile. Einerseits ist die Verbindung wenig stabil und zum anderen ist der sich bildende schwer lösliche Chelatkomplex, die eigentliche Fällungsform, nicht stöchiometrisch zusammengesetzt, so daß entweder mit empirischen Faktoren gearbeitet oder aber der Komplex in das jeweilige Metalloxyd übergeführt werden müßte. Dies würde jedoch den Verzicht auf die eigentlichen Vorteile der Methodik bedeuten, die relativ schnelle Möglichkeit der Durchführung der Bestimmung und den durch das Molekulargewicht der Komplexliganden bedingten günstigen Umrechnungsfaktor.

In mehreren Arbeiten[2] ist bereits versucht worden, die Methode durch Übertragung der komplexaktiven Gruppierung auf höhere aromatische Systeme zu verbessern. Als wesentlich müssen hierbei folgende Verbesserungen gefordert werden:

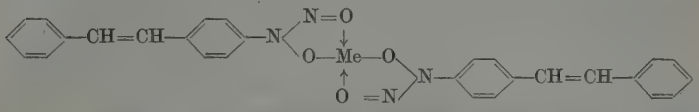
Größere Beständigkeit des Chelatkomplexes, Unlöslichkeit des Chelatkomplexes, gute Filtrierbarkeit des Niederschlages, stöchiometrische Zusammensetzung des Niederschlages, günstiger Umrechnungsfaktor.

Im Rahmen der Untersuchung über die Reduktionsprodukte des 4-Nitrostilbens[3] erwies sich das 4-Stilbenyl-nitrosohydroxylamin als gut zugängliche Verbindung, deren Salze eine hinreichende Stabilität aufweisen.

---

* XIII. Mitteilung: G. DREFAHL, O. HENNING und G. RUDAKOFF, Chem. Ber. im Druck.

Aus theoretischen Betrachtungen über die Eigenschaften von Chelatkomplexen ist für den sich mit Metallen bildenden Komplextyp



bei Einbeziehung der freien Elektronen in das gesamte mesomeriefähige System mit einer hohen Beständigkeit und auf Grund der Stilbenreste mit einer praktischen Unlöslichkeit des Komplexes zu rechnen.

Aus derartigen Erwägungen heraus wurde die analytische Verwendbarkeit der Verbindungen untersucht.

Das freie 4-Stilbenyl-nitrosohydroxylamin ist unbeständig und zerfällt unter Bildung von 4-Stilbenyl-diazoniumnitrat. Dagegen sind die üblichen Salze relativ stabil, allerdings auch für die vorgesehene Verwendung zu schwer löslich. Es wurde deshalb das bei der Darstellung anfallende Natriumsalz über die freie Nitrosohydroxylaminverbindung in das besser lösliche Äthanolaminsalz übergeführt, das in reiner Form als gelbe Kristalle vom Schmp. 251° C lange Zeit haltbar ist. Über die Anwendung der als „Styrylkupferron" bezeichneten Verbindung wird im folgenden berichtet.

Versuche, die Löslichkeit der Chelatkomplexe in wasserunlöslichen organischen Lösungsmitteln für colorimetrische Mikrobestimmung auszunutzen, blieben erfolglos. Es gelang auch nicht, das an sich fluorescenzfähige Stilbensystem in Form zahlreicher Abwandlungsprodukte unter Beibehaltung der komplexaktiven Gruppierung für die Fluorescenzanalyse zu verwerten.

Zur *Darstellung des Styrylkupferrons* wird zunächst das 4-Stilbenyl-nitrosohydroxylamin-natrium[3] durch Kondensation des 4-Nitrostilbens mit Hydroxylamin in alkalisch-alkoholischer Lösung dargestellt.

10 g des Natriumsalzes werden mit 500 ml 2 n Salzsäure bei 0° C unter gleichzeitigem Durchschütteln mit Äther in das freie 4-Stilbenyl-nitrosohydroxylamin übergeführt. Die abgetrennte ätherische Schicht wird mit Äthanolamin in geringem Überschuß versetzt und das ausgefallene Äthanolaminsalz aus heißem Wasser umkristallisiert; gelbe Kristalle vom Schmp. 251° C (u. Zers.), Ausbeute 95%.

$C_{16}H_{19}O_3N_3$ (301,34) Ber. C 63,77 H 6,36 N 13,95
Gef. C 64,04 H 6,39 N 13,96

Das Salz ist in einer dunklen Flasche gut verschlossen lange Zeit haltbar.

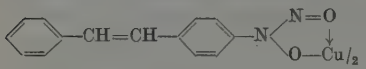
Zur *Herstellung der Reagenslösung*, deren Gehalt an Styrylkupferron zwischen 0,5 und 1% liegen darf, trägt man das Äthanolaminsalz in *kochendes* Wasser ein und klärt nach kurzer Zeit die heiße Lösung durch Filtration. Die rasch abgekühlte Reagenslösung ist begrenzt haltbar.

Bestimmung des Kupfers mit Styrylkupferron

Die Fällung des Kupfer(II)-komplexes erfolgt zweckmäßig in der Hitze aus ammoniakalischer Lösung unter Bildung eines gut filtrierbaren, stöchiometrisch zusammengesetzten Komplexes, der auch beim Trocknen bei 110° C nicht zersetzt wird. Auch aus weinsäure- bzw. citronensäurehaltiger Lösung ist das Kupfer fällbar. Von den üblichen Kupferkomplexen ist lediglich der Cyanidkomplex beständiger.

Der Fällbarkeit des Kupfers aus seinem Tetramminkomplex, ein wesentlicher Unterschied zum Kupferron, dürfte die eigentliche Bedeutung zukommen. Eine Durchführung der Bestimmung in gepufferter, schwach essigsaurer Lösung ist an sich möglich, bietet jedoch nicht die Sicherheit der Bestimmung aus ammoniakalischer Lösung.

Arbeitsvorschrift. Die Metallsalzlösung mit etwa 15 mg Cu^{2+} wird mit 1 ml konz. Ammoniak versetzt, auf dem Wasserbad erhitzt und mit 350 ml der filtrierten heißen Lösung des Reagenses zunächst tropfenweise, später rasch versetzt. Der ausgeschiedene grüngraue Niederschlag wird nach 15 min auf einem Glasfiltertiegel (Schott 1 G 4) rasch abgesaugt, mit heißem Wasser unter Zusatz von wenig Reagenslösung mehrfach gewaschen und die Fritte mit dem Niederschlag bei 110° C 40 min getrocknet. Nach dem Abtemperieren über Calciumchlorid erfolgt die Auswaage.



$C_{28}H_{22}O_4N_4Cu$, Mol.-Gew. 542,03

Faktor Cu = 0,11723 log F = 0,06921—1

Der Komplex ist in organischen Lösungsmitteln in der Wärme löslich. Er ist instabil gegen Mineralsäuren.

Kontrolle des Stickstoffgehaltes durch Elementaranalyse:

Ber. N 10,33% Gef. 10,14; 10,31; 10,30

Analysenbelege enthält Tab. 1.

Tabelle 1

Cu-Einwaage mg	Komplex ber. mg	Komplex gef. mg	Cu gef. mg
12,61	107,57	107,60	12,61
12,61	107,57	107,8	12,63
21,02	179,31	179,5	21,04
52,55	448,25	449,0	52,63
52,55	448,25	448,7	52,60

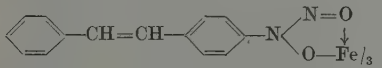
Bestimmung des Eisens mit Styrylkupferron

Die Fällung des Eisen(III)-komplexes erfolgt zweckmäßig aus neutraler Lösung bei etwa 50° C. Da der p_H-Wert der Lösung sich langsam in das saure Gebiet verschiebt, muß mit der Ausfällung des schwer löslichen 4-Stilbenyl-nitrosohydroxylamins gerechnet werden. Da der Niederschlag des Eisenkomplexes sich gut zusammenballt, kann man entweder mit der Zugabe der Reagenslösung beim ersten Auftreten der weißen

Schleier des 4-Stilbenyl-nitrosohydroxylamins aufhören oder die Vollständigkeit der Fällung mit Ammoniumrhodanid tüpfeln, da der Styrylkupferronkomplex des dreiwertigen Eisens beständiger als der Rhodanidkomplex ist. Bei einiger Übung geht diese Methode sehr schnell und liefert zuverlässige Werte.

Vorteilhafter ist ein Zusatz von 15% des Gesamtvolumens an Isopropanol, wodurch der Überschuß des 4-Stilbenyl-nitrosohydroxylamins in Lösung gehalten wird. Für die letzte Methodik wird die Vorschrift angegeben.

Arbeitsvorschrift. Man versetzt die etwa 6 mg Fe^{3+} enthaltende Metallsalzlösung auf dem Wasserbad bei etwa 60° C mit 150 ml filtrierter heißer Reagenslösung anfangs tropfenweise, später schneller und gibt 15% des Gesamtvolumens an Isopropanol zu. Der ausgeschiedene braune, flockige Niederschlag wird nach 10 min auf eine Glasfritte (Schott 1 G 4) abgesaugt, mehrmals mit Wasser von etwa 70° C gewaschen und bei 110° C 40 min lang getrocknet. Nach dem Abtemperieren über Calciumchlorid wird ausgewogen.



$C_{42}H_{33}O_6N_6Fe$, Mol.-Gew. 773,62

Faktor Fe = 0,072192 log F = 0,85853—2

Der Komplex ist in organischen Lösungsmitteln gut löslich. Er ist beständig gegen Essigsäure, jedoch unbeständig in stärker konz. Mineralsäuren.

Kontrolle des Stickstoffgehaltes durch Elementaranalyse:

Ber. N 10,86% Gef. N 10,64%; 10,67%; 10,72%

Kontrollwerte enthält Tab. 2.

Tabelle 2

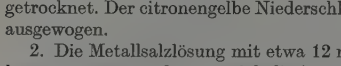
Fe-Einwaage mg	Komplex ber. mg	Komplex gef. mg	Fe gef. mg
13,96	193,37	192,4	13,88
13,96	193,37	192,7	13,91
11,22	155,42	155,4	11,21
5,99	82,97	82,2	5,93
27,92	386,75	386,8	27,92

Bestimmung des Aluminiums mit Styrylkupferron

Die Ausfällung des Aluminium(III)-komplexes kann sowohl aus ammoniakalischer Lösung in Gegenwart von Weinsäure oder Citronensäure als auch aus schwach saurer Lösung erfolgen. Die eigentliche Schwierigkeit besteht darin, die gelben Komplexe in gut filtrierbarer Form zu erhalten. Aus einer Aluminatlösung kann keine Fällung vorgenommen werden. Im folgenden werden zwei Vorschriften gegeben, die den Fällungsmöglichkeiten und Komplikationen im sauren Bereich und in ammoniakalischer Lösung Rechnung tragen.

Arbeitsvorschriften. 1. Man gibt der etwa 4 mg Aluminium enthaltenden Metallsalzlösung auf dem Wasserbad wenig Hydroxylaminhydrochloridlösung zu und versetzt bei p_H 7 mit 250 ml filtrierter, heißer Reagenslösung. Der sofort ausfallende flockige Niederschlag wird umgerührt und die Lösung wird mit 15% ihres Volumens Äthanol/Pyridin (4 : 1) versetzt. Der Niederschlag wird auf einer Glasfritte (Schott 1 G 4) abgesaugt, mit Wasser von etwa 70° C mehrmals gewaschen und bei 110° C getrocknet. Der citronengelbe Niederschlag wird über Calciumchlorid abgekühlt und ausgewogen.

2. Die Metallsalzlösung mit etwa 12 mg Aluminium wird mit wenig Weinsäurelösung versetzt und ammoniakalisch gemacht. Auf dem Wasserbad werden 600 ml heiße, filtrierte Reagenslösung zugegeben. Nach dem Ausfällen des Komplexes wird mit Ammoniumchloridlösung der Neutralpunkt eingestellt, um den Niederschlag gut filtrierbar zu machen. Bei etwa 55° C wird auf einem Glasfiltertiegel (Schott 1 G 4) abgesaugt, der Niederschlag mit Wasser von etwa 70° C mehrmals ausgewaschen und bei 110° C getrocknet.



$C_{42}H_{33}O_6N_6Al$, Mol.-Gew. 744,75

Faktor Al = 0,036227 log F = 0,55903—2

Der Komplex ist in organischen Lösungsmitteln gut löslich, aber instabil gegen Säureeinwirkung.

Kontrolle des Stickstoffwertes durch Elementaranalyse.

Ber. N 11,28% Gef. N 10,93%; 11,12%

Kontrollwerte enthält Tab. 3.

Tabelle 3

Al-Einwaage mg	Komplex ber. mg	Komplex gef. mg	Al gef. mg
3,98	109,86	109,1	3,95
7,96	219,72	217,2	7,87
7,96	219,72	222,9	8,07
11,94	329,58	326,4	11,82

Zusammenfassung

Das als Styrylkupferron bezeichnete Äthanolaminsalz des 4-Stilbenylnitrosohydroxylamins wird als Reagens zur quantitativen Bestimmung von Kupfer, Eisen und Aluminium verwendet.

Literatur

[1] Baudisch, O.: Chemiker-Ztg. **33**, 1298 (1909); vgl. diese Z. **50**, 50 (1911). — [2] Baudisch, O.: diese Z. **119**, 241 (1940) u. a. — [3] Drefahl, G., O. Henning u. G. Rudakoff: Chem. Ber. im Druck.

Prof. Dr. G. Drefahl, Jena, Humboldtstraße,
Institut f. org. Chemie u. Biochemie der Universität

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

II. Analyse anorganischer Stoffe

Kupfer. S. Je. Kramer und N. V. Tužilina[1] bestimmen Kupfer elektrolytisch neben großen Mengen Eisen, indem sie Fe^{3+} mit Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) binden. Es wird genau die dem Fe^{3+} äquivalente, durch Titration der Lösung in Gegenwart von Salicylsäure festgestellte Menge ÄDTA zugegeben. — *Analysengang.* Man löst 1 g des fein zerriebenen Produkts unter Erwärmen in Königswasser und dampft die Lösung auf ein kleines Volumen ein. Dazu gibt man 20 ml Schwefelsäure (1 : 1) und dampft bis zum Auftreten weißer Nebel ein. Die ausgeschiedenen Salze werden unter Erwärmen in 40—50 ml Wasser gelöst und die Lösung mit 4,5%iger ÄDTA-Lösung entsprechend dem Eisengehalt versetzt. Man gibt 10 ml Salpetersäure hinzu, verdünnt auf 250 ml und elektrolysiert mit 2 A und 2,5 V. W. Böhm

Zur Trennung der Erdalkalien geben G. M. Milton und W. E. Grummitt[2] eine Methode an, die den *Ionenaustauscher* Dowex-50 (Ion X, 300—400 mesh) verwendet. Die Säule enthält 0,25 g des Austauscherharzes je mval der zu trennenden Erdalkali-Ionen und wird auf 80° C gehalten. Man eluiert *Beryllium* mit 0,55 m Ammoniumlactatlösung bei p_H 5, *Magnesium, Calcium, Strontium, Barium* und *Radium* mit 1,5 m Ammoniumlactatlösung bei p_H 7. Eine quantitative Trennung aller 6 Ionen ist in 5 Std möglich. Zur Bestimmung des *Strontium-90 in Milch-* und *Knochen-Asche* eignet sich die Methode ebenfalls bei Verwendung von 20 mg Strontium-Träger. Man erhält 85—95% des Strontium-90-Gehaltes der Asche. Etwa 16% Calcium enthaltende Proben können noch zur Bestimmung von 70 bis 130 ppm Strontium, die abtrennbar sind, verwendet werden. — Die Verff. geben sehr ausführliche Arbeitsvorschriften für die Trennungen und zeigen in Diagrammen die Trennbarkeit der Erdalkalien unter verschiedenen Versuchsbedingungen.

K. Brodersen

Bestimmung von Calcium und Strontium in Gemischen durch Verdünnungsanalyse. Die bekanntesten chemischen Trennungs- und Bestimmungsmethoden für Sr und Ca-Mischungen wurden von G. Leliaert und J. Eeckhaut[3] mit Hilfe radioaktiver Indicatoren (^{89}Sr und ^{45}Ca) untersucht. Mit den gewonnenen Erkenntnissen entwickeln sie ein auf dem Prinzip der Verdünnungsanalyse beruhendes Bestimmungsverfahren. Bei allen im folgenden genannten Verfahren konnten die Verfasser zeigen, daß größenordnungsmäßig 1—2% des Sr (Ca) im abgetrennten Ca (Sr) enthalten sind: 1. Extraktion der trocknen Nitrate mit HNO_3, 2. Extraktion der trocknen Nitrate mit einem Äther-Äthylalkoholgemisch, 3. Trennung mit Isoamylalkohol, 4. Selektive Fällung von $Sr(NO_3)_2$ mit HNO_3, 5. Fällung von $SrSO_4$ mit Dimethylsulfat, 6. Fällung von Sr als Chromat. Die für die Verdünnungsanalyse benötigten reinen Ca- bzw. Sr-Präparate werden aus dem Gemisch wie folgt gewonnen: Zu der neutralen Ca und Sr enthaltenden Lösung gibt man eine bekannte Menge ^{45}Ca- und ^{89}Sr-Tracer und anschließend konz. Salpetersäure (D 1,51), bis die Lösung eine Dichte von 1,45 besitzt. Das ausgefallene $Sr(NO_3)_2$

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 543 (1957) [Russisch]. Kombinat „Severonikel".

[2] Canad. J. Chem. **35**, 541—551 (1957). Atom. Energy of Canada Ltd., Chalk River, Ontario (Canada).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 311—320 (1957). Univ. Gent (Belgien).

wird abfiltriert, auf die gleiche Weise umgefällt und kann anschließend zur Messung benutzt werden. Das erste, das Ca enthaltende Filtrat wird zur Trockne eingedampft und das Ca mit Salpetersäure (D 1,47) in genügender Reinheit extrahiert. Die im Halbmikromaßstab ausgeführten Beleganalysen ergeben für Ca und Sr um etwa 3% zu hohe Werte. H. Münzel

Quecksilber. Nach M. D. J. Isaacs, P. Morries und R. E. Stuckey[1] kann Quecksilberdithizonat von überschüssigem Dithizon an einer Aluminiumoxydsäule scharf abgetrennt und im Eluat nach der Einfarbenmethode spektrophotometrisch bestimmt werden. Als Lösungs- und Elutionsmittel dient Chloroform. Die Hg-Bestimmung wird durch Ag gestört, sie ist aber neben Cu und Zn durchführbar. Andere Metalldithizonate werden durch Aluminiumoxyd viel stärker absorbiert als Hg-Dithizonat. Die Keto-Enol-Tautomerie des Quecksilberdithizonats tritt bei dem Verfahren nicht in Erscheinung, da die Enolform, die nur die Hälfte Dithizon je Metallatom enthält, instabil ist und an der Säule in die Ketoform übergeht. — *Ausführung.* In einen 100 ml-Scheidetrichter bringt man eine Probe der Quecksilberlösung, in der 10—75 μg Hg enthalten sind, gibt 5 n Schwefelsäure dazu, bis die Lösung 1—2 n daran ist, fügt 0,5 g Hydroxylaminhydrochlorid und 2 ml 0,05%ige Dithizonlösung in Chloroform zu und schüttelt. Die grüne Chloroformschicht bringt man auf eine Aluminiumoxyd-Chromatographiersäule (20—30 cm hoch, 8 mm ⌀), schüttelt die wäßrige Schicht nochmals mit 2 ml Chloroform und bringt die organische Schicht auch auf die Säule. Man wiederholt die Extraktion so lange, bis die Chloroformschicht farblos bleibt und eluiert anschließend die Säule mit Chloroform. Das überschüssige Dithizon erscheint als braunes Band am oberen Ende der Säule, während das Quecksilberdithizonat als orangefarbene Zone schnell nach unten wandert. Man sammelt das Eluat in einem 25 ml-Meßkolben, füllt mit Chloroform zur Marke auf und bestimmt die Extinktion in 1 cm-Zellen bei 490 mμ gegen eine gleichbehandelte Lösung, die kein Quecksilber enthält.

Die manganometrische Titration von Quecksilber(I)-salzlösungen in schwefelsaurer Lösung läßt sich nach I.M. Issa, H. Khalifa und M. Hamdy[2] durchführen, wenn man Fluorid zusetzt. Unter den Versuchsbedingungen wird das Permanganat zu dreiwertigem Mangan reduziert, das ein in verdünnter Lösung fast farbloses komplexes Fluorid bildet. — *Ausführung.* Man mischt die Untersuchungslösung mit 5—10 ml 9 n Schwefelsäure und anschließend mit 50—75 ml 2%iger Natriumfluoridlösung, so daß das Gesamtvolumen 100 ml beträgt, und titriert mit Permanganatlösung. Kurz vor dem Erreichen des Endpunktes soll die Maßlösung sehr langsam zugefügt werden. Der Endpunkt wird durch eine 40 sec bestehenbleibende Rosafärbung angezeigt. Man titriert bei Temperaturen zwischen 35 und 50° C. Die Konzentration an Hg in der Titrationslösung soll etwa 0,005 n sein. Die Genauigkeit beträgt $\pm$ 0,5%. K. Brodersen

Um in *Quecksilbersalzen*, besonders organischen, wie Quecksilbersalicylat, Phenylquecksilberacetat und Natriumäthylquecksilberthiosalicylat, das Quecksilber komplexometrisch bestimmen zu können, extrahieren N. Iritani und T. Tanaka[3] nach dem Zerstören der organischen Substanz durch Erhitzen mit Salzsäure oder Salz- und Salpetersäure aus dem Rückstand das Quecksilber, da eine direkte Titration durch die organischen Rückstände gestört wird. Oder sie sättigen die Lösung mit Schwefelwasserstoff, lösen das Quecksilbersulfid in Königswasser und führen es in $HgCl_2$ über. Die Genauigkeit beträgt etwa 0,5%. G. Denk

[1] Analyst **82**, 203—206 (1957). British Drug Houses Ltd., London (England).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 301—304 (1957). Univ. Guïza (Ägypten).

[3] J. pharmac. Soc. Japan **77**, 106—107 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Shizuoka College of Pharmacy (Japan).

Zur Trennung des Bors von störenden Ionen benutzen J. D. Wolszon, J. R. Hayes und W. H. Hill[1] den *Mischbett-Ionenaustausch*. Die Austauscher Nalcite HCR (Dowex 50) und Amberlite IR-45 werden vollständig in die OH- bzw. H-Form gebracht, zerstoßen, auf 40—60 mesh gesiebt, mit Wasser von den feinen Teilchen abgeschlämmt und nach Maßgabe ihrer Austauschkapazität vermischt. Aus Vorversuchen mit bekannten Mengen Borsäure und unter Zusatz störender Ionen, z. B. Phosphat, Arsenit, Chromat, Molybdat, Formiat, Oxalat, Eisen(III), Zinn(IV) ergibt sich das einwandfreie Arbeiten mit dieser Anordnung, wenn der Durchlauf potentiometrisch titriert wird. Nur im Falle von beigemengtem Fluorid wird zu wenig Bor gefunden. Bei Gegenwart von Zinn bildet sich auf dem Austauscher ein leichter Niederschlag, der sich durch Umrühren der obersten Schicht entfernen läßt. Bei Anwesenheit von sehr viel Zinn empfiehlt es sich, nach Kramer[2] die Ausfällung mit Zink vor der Austauscherbehandlung vorzunehmen. — *Bestimmung von Bor in Glas.* Die Probe wird in bekannter Weise mit der sechsfachen Menge Kaliumcarbonat aufgeschlossen. Die Lösung der Schmelze in möglichst wenig heißem Wasser wird in einem 250 ml-Tropftrichter mit 30—40 ml der Austauschermischung (60—100 mesh) geschüttelt, bis die Kohlendioxydentwicklung aufhört. Die Mischung des Austauschers mit der Lösung wird in eine 60 cm lange Glassäule von 1,1 cm innerem Durchmesser übergeführt, in der sich schon etwa 20 ml Mischbett befinden. Der Tropftrichter wird auf die Säule gesetzt, ausgespült und mit destilliertem Wasser gefüllt. Mit einer Geschwindigkeit von 2,5 ml/min werden insgesamt 250 ml Durchlauf in einem Meßkolben gesammelt. 100 ml werden zur maßanalytischen Borbestimmung benutzt. Es muß eine durch eine Blindbestimmung festgestellte Korrektur benutzt werden, die man dadurch ermittelt, daß man reine Kieselsäure in gleicher Weise behandelt und vor dem Schütteln mit dem gemischten Austauscher eine bekannte Menge Borsäure hinzufügt. Es wird (bei Anwesenheit von 10 mg B) etwa 1% B zu wenig gefunden. Unter Berücksichtigung des Blindwertes werden im Vergleich mit bekannten Verfahren sehr gute Ergebnisse erzielt. Der Zeitbedarf beträgt etwa 3 Std nach dem Auflösen der Probe. — *Analyse von (synthetischen) Stählen.* Zu der Lösung von Stahlproben werden eine bekannte Menge Borsäure und störende Ionen zugefügt. Die Lösungen werden durch die Austauschersäule, wie zuvor beschrieben, geschickt. Die erhaltenen Werte sind gut. — Das Verfahren ist *nicht* zur colorimetrischen Bestimmung von Mikrogrammmengen Bor geeignet. Die Analysenfehler betragen 3—5 μg bei Anwesenheit von etwa 21 μg Bor. R. Klement

Thallium. A. Lipčinsky[3] bestimmt durch *innere Elektrolyse Thallium(I)*, das sich in Form von Thallium(III)-oxyd an einer indifferenten Elektrode (Pt) festhaftend abscheidet. Ausgelöst wird dieser Vorgang durch die elektronenverbrauchende Reaktion $PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2\,e = PbSO_4 + 2\,H_2O$, wodurch ein Elektronenstrom von der räumlich getrennten, mit der PbO_2-Elektrode jedoch verbundenen Pt-Elektrode fließt und letztere positiv auflädt. — *Ausführung.* Man bringt 20 ml Lösung mit 20—30 mg Tl als Sulfat auf 50 ml, taucht eine mit Kollodium überzogene Hülse (äußerer Durchmesser 2,8 cm; Höhe 8,0 cm), die zu $^3/_4$ mit

[1] Analyt. Chemistry **29**, 829—832 (1957). State University Park, Pa., und Univ. Pittsburgh, Pa. (USA).

[2] Kramer, H.: Analyt. Chemistry **27**, 144 (1955), vgl. diese Z. **148**, 389 (1955). — Siehe auch Martin, J. R. u. J. R. Hayes: Analyt. Chemistry **24**, 182 (1952); E. Schütz: Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **44**, 213 (1953); vgl. diese Z. **137**, 372 (1953); **142**, 130 (1954).

[3] Ž. anal. Chim. **12**, 83—86 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) u. J. prakt. Chemie (Reihe 4) **4**, 205—211 (1957). Chem.-technol. Inst. Sofia (Bulgarien).

einem dicken Brei aus PbO_2 und verdünnter Schwefelsäure gefüllt ist, ein und schließt eine konzentrisch um die Hülse angebrachte Pt-Netzelektrode (⌀ 3,3 cm; Höhe 3,9 cm) mit dem PbO_2-Brei kurz. (Die Füllung der Hülse kann ohne Auswechslung für 50 Bestimmungen verwendet werden. Der Reinheitsgrad der verwendeten Reagentien hat keinen Einfluß auf das Analysenergebnis.) Im Hinblick auf eine raschere Abscheidung ist es von Vorteil, der Probelösung zur Steigerung der Leitfähigkeit etwa 1 g NH_4NO_3 zuzusetzen und sie auf einer Temperatur von 60—70° C zu halten. Für die angegebenen Mengen beträgt die Dauer einer Bestimmung etwa 45 min. Danach wird die Pt-Elektrode sorgfältig zuerst mit dest. Wasser, anschließend mit Alkohol und Äther gewaschen und nach Trocknen gewogen. Der Niederschlag ist praktisch frei von Wasser und Sulfationen. Noch bei dem p_H-Wert 1,5 ist die Abscheidung quantitativ. Ag^+ in bis zu 100facher Menge stört nicht; Untersuchungen über den Einfluß anderer Ionen sind noch nicht abgeschlossen. Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der einfachen und rasch ausführbaren Methode sind sehr gut. NELLY KONOPIK

Thalium(I) läßt sich konduktometrisch mit *Natriumtetraphenyloborat* bestimmen, so berichtet W. W. WENDLANDT[1]. Zur *Durchführung* der Bestimmung bringt man 5—10 ml der $TlNO_3$-Lösung (2 g/l) und 10 ml Wasser in die Leitfähigkeitszelle, fügt aus der Bürette eine Lösung von 10 g Natriumtetraphenyloborat/l in Anteilen von 0,2—0,5 ml zu und mißt nach jedem Zusatz die Leitfähigkeit, die sich bis zum Äquivalenzpunkt kaum ändert, dann aber rasch ansteigt. Der Äquivalenzpunkt ergibt sich als scharfer Schnittpunkt der beiden Geraden. Es kann auch in verdünnt essigsaurer Lösung gearbeitet werden. Verf. hat noch 10 mg Thallium als Thallium(I)-nitrat in 5 ml Lösung bestimmen können. Die gefundenen Werte liegen etwas höher als die berechneten aber noch innerhalb der Fehlergrenzen von ± 2%. Der Einfluß anderer Metallionen wurde nicht untersucht. K. BRODERSEN

Analyse von mit ^{14}C markiertem Cyanid. J. D. MOYER und H. S. ISBELL[2] beschreiben zunächst eingehend die Herstellung von ^{14}C markierten Alkalicyaniden aus markiertem Bariumcarbonat nach der Methode von SIXMA u. Mitarb.[3]. Anschließend berichten sie über die Analysenmethoden für das markierte Cyanid. Man bestimmt die Gesamtaktivität des Präparates, die auf das Cyanid entfallende Aktivität und die spezifische Aktivität. Die Gesamtaktivität wird durch die Bindung des Cyanids an Glucose in einem stark alkalischen Milieu bestimmt. Die Messung der Aktivität erfolgt in einem für die Bestimmung von flüssigen, radioaktiven Präparaten eingerichteten fensterlosen Methanzähler. Die Bestimmung der Gesamtaktivität kann auch erfolgen, indem man das Cyanid mit einer alkalischen Permanganatlösung oxydiert, das entstandene $^{14}CO_2$ in Äthylenglykol löst und in dem Methanzähler die Aktivität bestimmt. Zur Feststellung der auf das Cyanid entfallenden Aktivität erhitzt man die Probe mit Ameisensäure, verdampft zur Trockne, nimmt den Rückstand in Formamid auf, mißt seine Aktivität und zieht von der Gesamtaktivität ab. Die spezifische Aktivität des Cyanid-Präparates kann nach der Glucose-Methode bestimmt werden, indem eine bekannte Menge Glucose vorgegeben und dann die Aktivität des daran gebundenen ^{14}C gemessen wird. Genaue Ausführungsbestimmungen für die Meßmethoden sind im Original enthalten.

H. MÜNZEL

[1] Chemist-Analyst **46**, 8 (1957). Techn. Coll., Lubbock, Tex. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **29**, 393—396 (1957). Nation. Bur. Standards, Washington D.C.

[3] SIXMA, F. L. J., H. HENDRIKS, K. HELLE, U. HOLLENSTEIN u. R. VAN LING: Recued Trav. chim. Pays-Bas **73**, 161 (1954).

Das polarographische Verhalten anorganischer Stickstoffverbindungen wird von J. Mašek[1] diskutiert, wobei die Verbindungen entsprechend dem Verhalten in Gruppen *a) Nitrate und Nitrite, b) salpetrige Säure und Oxyde des Stickstoffs* und *c) Hydroxylamin und Hydrazin* zusammengefaßt sind. Zu Gruppe *a)* wird die auffällige Abhängigkeit der Reduzierbarkeit von der Wertigkeit des Kations des Grundelektrolyten erörtert, die möglichst groß zu wählen ist (Lanthansalze, $E_{1/2}$ bei — 1,2 V). Auch mit steigender Ordnungszahl des Kations wird die Reduktion erleichtert. p_H-Abhängigkeit und polarographische Hysterese im Polarogramm der Nitrate und Nitrite werden ebenfalls diskutiert. Darüber hinaus wird auf die Bestimmung dieser Verbindungen aus der katalytischen Reaktion bei Anwesenheit von Molybdat- oder Uranylionen als Katalysatoren eingegangen und die hohe Empfindlichkeit der Nachweisbarkeit (10^{-7} m) wegen der Mehrelektronigkeit der Elektrodenreaktionen hervorgehoben. In Gruppe *b)* wird insbesondere die polarographische stufenweise Reduktion der salpetrigen Säure behandelt und auf die analytische Bedeutung der Reduktionsstufe bei $E_{1/2} = -1{,}0$ V hingewiesen *(Bestimmung von NO, NO_2, N_2O_4 und von Nitrit neben Nitrat)*. In diese Gruppe sind auch Verbindungen einzureihen, die die NO- oder NO_2-Gruppe komplex gebunden enthalten, wie z. B. die *Nitroprusside*. Abschließend wird das Polarogramm der einzigen, polarographisch oxydierbaren anorganischen Stickstoffverbindung in Gruppe *c)* behandelt und die analytische Ausnützung erörtert. Für alle Gruppen sind zahlreiche Literaturhinweise auf Bestimmungsvorschriften angegeben.

K. Cruse

Die papierchromatographische Trennung von Ammoniumchlorid, Hydrazin, Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Phenylhydroxylamin beschreiben F. H. Pollard und A. J. Banister[2]. Es wird absteigend chromatographiert, die aufsteigende Chromatographie ist nur für geringe Mengen oder einfache Mischungen geeignet. — *Ausführung.* Whatman-Papier Nr. 1 wird 4 Tage in 2 n Salzsäure präpariert. Man schüttelt des öfteren um. Danach wäscht man 10mal mit dest. Wasser gründlich das Chlorid aus. Als Lösungsmittel für die Chromatographie wird ein Gemisch aus Wasser, konz. Salzsäure, Diäthyläther und formaldehydfreiem Methanol (15:4:50:30) benutzt. Man mischt kurz vorher die gekühlten Komponenten in der angegebenen Reihenfolge. Die Startlinie ist 3 cm vom Lösungsmittelniveau entfernt. Man läßt bei 18° C etwa 25 cm laufen. NH_4Cl und NH_2OH sind erst nach 25—30 cm getrennt, während für die übrigen schon eine Lauflänge von 15 cm genügt. Ammonium (und K^+) werden durch Besprühen mit Blei-Kobaltnitratlösung und anschließend mit gesättigter wäßriger Natriumnitritlösung[3] sichtbar gemacht. Die anderen Flecken entwickelt man mit 0,5%iger (w/v) Pikrylchloridlösung in Äthanol und bedampft nach dem Trocknen mit Ammoniak. Es treten charakteristische Farben auf, die sich nach Entfernung aus dem Ammoniakdampf verändern (Farbangabe in Klammern). Die R_f-Werte und Farben sind folgende: Semicarbazid: 0,22 rot (rotbraun); Hydrazin: 0,23 tiefblau (rotbraun); Ammoniumchlorid: 0,36 grau; Hydroxylamin: 0,42 orangebraun; Phenylhydrazin: 0,65 graubraun (rotbraun); Phenylhydroxylamin 0,81, 0,95 dunkelbraun. Das Auftreten von Doppelflecken (Phenylhydroxylamin) hängt von der Distanz Start-Lösungsmittelniveau ab. Hydrazin, Phenylhydrazin und -hydroxylamin geben im UV-Licht dunkle oder fluorescierende Flecken. Das besprühte und bedampfte Chromatogramm zeigt dunkle Flecken auf einem gelbgrün fluorescierenden Untergrund. — Die verwendete einfache Apparatur ist im Original beschrieben.

Margot Zimmermann

---

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. **9**, 105—117 (1956). Polarogr. Inst., Akad. Wiss., Prag.

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 70—73 (1956). Univ. Bristol (England).

[3] Pollard, F. H., J. F. W. McOmie and H. M. Stevens, J. chem. Soc. (London) **1951**, 771; vgl. diese Z. **136**, 280 (1952).

Zum Tüpfelnachweis von Nitraten wählen PH. W. WEST und P. L. SARMA[1] *1,8-Dihydroxy-3,6-naphthalindisulfonsäure = Chromotropsäure* als Reagens, das bei einem großen Überschuß an konz. Schwefelsäure noch mit Mikrogramm-Mengen Nitrat eine Gelbfärbung (wahrscheinlich Bildung einer Nitroverbindung der Chromotropsäure) erzeugt, deren Bildung durch Temperaturerhöhung begünstigt wird. Die Verbindung ist, außer bei einem sehr großen Schwefelsäureüberschuß, einige Tage haltbar. Sie zeigt bei 415 mμ ein Absorptionsmaximum, das weder durch das Reagens noch durch Schwefelsäure gestört wird. Die Empfindlichkeit beträgt 0,2 μg Nitrat bei einer Verdünnung von 1:200000. Es stören Jodid (brauner Niederschlag), Bromid (gelbe bis orange Färbung), große Mengen Chlorid (Aufhellung der Gelbfärbung), Oxydationsmittel (verschiedene Färbungen), Nitrit und Phenolverbindungen. — *Arbeitsweise.* Bei Anwesenheit von Oxydationsmitteln oder Nitrit behandelt man die Probe mit Na_2SO_3, Schwefelsäure und Amidosulfonsäure. Dann versetzt man einen Tropfen der Lösung auf einer Tüpfelplatte mit einem Tropfen 0,05%iger Chromotropsäurelösung in konz. Schwefelsäure. Milligramm-Mengen Nitrat erzeugen sofort eine Gelbfärbung. Versetzt man noch mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure, so entsteht auch durch Mikrogramm-Mengen Nitrat eine Färbung.

HILDEGARD PLUSKAL

Die Trennung von kondensierten Phosphaten durch Anionenaustausch hat M. MATSUHASHI[2] durch eine Verbesserung des Verfahrens von RIEMAN u. Mitarb.[3] vervollkommnet. Dies wird dadurch erreicht, daß die Eluierflüssigkeit fortlaufend verändert wird. Zwei gleich große Gefäße I und II sind durch einen Heber miteinander verbunden. I enthält 1 Liter 0,2 m KCl-lösung, in II befindet sich 1 Liter 0,5 m KCl-Lösung. Die Lösungen sind durch 0,005 m Borax-Borsäure auf p_H 8,0 bzw. durch 0,01 m Ammoniak-Ammoniumchlorid auf p_H 9,3 abgepuffert. Aus I läuft die Lösung zur Säule ab. Nach Maßgabe des Verbrauches strömt die Lösung aus II in I hinüber und wird dort mit einem Magnetrührer vermischt. Die Austauschersäule von 1,1 cm Durchmesser und 30 cm Höhe wird mit dem Anionenaustauscher Dowex 1-X4 in Cl-Form (200—400 Maschen) gefüllt und mit 10 Volumina der genannten reinen Pufferlösungen gewaschen. Die Probelösung mit etwa je 1 mg des kondensierten Phosphates (handelsübliches Graham-Salz, durch Bariumfällung von Metaphosphaten befreit und nach Entkationisieren durch Amberlite IR-120 mit Ammoniak neutralisiert) wird auf den Austauscher gebracht und mit einer Geschwindigkeit von 1,2—1,8 ml/min chromatographiert. Mit einem Fraktionssammler werden je 9,0 ml Eluat aufgefangen (insgesamt etwa 150 Fraktionen). Nach 10 min langen Kochen mit 2 n Schwefelsäure wird das Phosphat gemessen. Die Trennung ist bis zum Heptameren einwandfrei (Kurven im Original), höhere Polyphosphate bis zum Dodekameren sind noch nachweisbar. Metaphosphate allein (also Tri- und Tetrametaphosphat) können unter gleichen Bedingungen an Dowex 1-X8 getrennt werden. Die wohl nicht unter analytischen Gesichtspunkten ausgeführte Untersuchung kann aber wohl mit Nutzen für quantitative Trennungen von Polyphosphaten bis mindestens zum Hexameren verwendet werden.

R. KLEMENT

Zur coulometrischen Titration von dreiwertigem Antimon mit elektrolytisch erzeugtem Jod geben J. J. LINGANE und A. J. BARD[4] folgende *Arbeitsvorschrift*:

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 506—509. Univ. Baton Rouge, (USA).

[2] J. Biochemistry (Tokyo) **44**, 65—67 (1957). Univ. Osaka (Japan).

[3] BEUKENKAMP, J., W. RIEMAN III u. S. LINDENBAUM: Analyt. Chemistry **26**, 505 (1954); LINDENBAUM, S., T. V. PETERS jr. u. W. RIEMAN III: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 530 (1954); vgl. diese Z. **146**, 366 (1955); **148**, 224 (1955/56).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 271—273 (1957). Harvard Univ., Cambridge, Mass., (USA).

Coulometriert wird in 0,1 m Phosphatpufferlösung vom p_H-Wert 8, die Kaliumtartrat (0,025 m) und Kaliumjodid (0,1 m) enthält, im Titriergefäß nach R. J. Myers und E. H. Swift[1] mit magnetischer Rührung. Die Generatoranode, eine durchlöcherte Platinfolie von 8,4 cm^2 Größe ist gegen eine Kathode (Platindraht) geschaltet, die durch eine Glasfritte von der Lösung getrennt ist. Elektrolysiert wird mit konstanter Stromstärke (mit dem Gerät von J. J. Lingane[2]), die so bemessen wird, daß 100—500 sec bis zum Endpunkt benötigt werden, entsprechend 2—33 mA bei Proben von 60 μg bis 10 mg. Der Endpunkt kann amperometrisch an 1,6 cm^2 großen Platinfolie-Indicatorelektroden bei 50—300 mV bestimmt werden oder potentiometrisch, indem eine der Indicatorelektroden gegen eine gesätt. Kalomelelektrode gemessen wird. Bei geringeren Genauigkeitsansprüchen ist auch die Endpunktsanzeige mit Stärke verwendbar. Bei sehr geringen und bei hohen Antimongehalten werden mit potentiometrischer Endpunktsbestimmung die zuverlässigsten Ergebnisse erhalten, auch kann dank der schnellen Einstellung der Gleichgewichtspotentiale einfach bis zum Endpunktspotential von + 0,18 V (gegen die gesätt. Kalomelelektrode) titriert werden, ohne daß eine Extrapolation erforderlich ist wie bei der amperometrischen Messung (L-förmige Kurve). Der mittlere Fehler liegt bei 0,001—0,01 mg. K. Cruse

Zur direkten colorimetrischen Bestimmung von elementarem Schwefel eignet sich nach H. A. Ory, V. L. Warren und H. B. Williams[3], das erstmalig von A. Schoenberg[4] empfohlene N-(4,4'-Dimethoxybenzohydriliden)-benzylamin(I). Dieses Reagens bildet mit Schwefel intensiv blau gefärbtes p, p'-Dianisylthioketon. Weitere Reaktionsprodukte sind Phenylcyanid und Schwefelwasserstoff. — *Ausführung.* Die zu untersuchende Probe wird mit der 15fachen Menge des Reagenses gemischt und 10 min im Reagensglas auf 210° C erhitzt. Nach dem Erhitzen wird die Probe mit Benzol ausgezogen, bis keine Blaufärbung mehr auftritt. Die benzolische Lösung des Thioketons wird filtriert, mit Benzol auf 25 ml aufgefüllt und die Absorption bei 590 mμ gemessen. Zur Aufstellung der Eichkurve dienen Lösungen von Schwefel in CS_2, aus denen das Lösungsmittel vor der Bestimmung abgedampft wird. Die Färbung folgt dem Beerschen Gesetz. Nach dieser Arbeitsweise lassen sich 1—22 mg Schwefel mit einem mittleren Fehler von $\pm$ 3% (und besser) bestimmen. Zu beachten ist, daß das Molverhältnis Schwefel zu Reagens unter 0,75 liegen soll, da beim Überschreiten dieses Betrages die entstehende Thioketonmenge nicht mehr proportional dem Schwefelgehalt ist. H. Zimmer

Polarographische Untersuchung des Natriumdithionits. F. Péter[5] hat das *polarographische Verhalten von Natriumdithionit* näher untersucht und eine *quantitative Bestimmungsmethode des Dithionits neben Thiosulfat und Sulfit* angegeben. Ausgewertet wird dabei die erste anodische Stufe im Pologramm ($E_{1/4} = -0{,}499$ V gegen die gesättigte Kalomelelektrode) in 1 n Natronlauge bei unter 20° C, da bei höheren Temperaturen eine Aufteilung in zwei anodische Stufen erfolgt, wobei die zweite (kinetische) Stufe auf Kosten der ersten und auch ihre gemeinsame Höhe mit der Temperatur steigt. Neben der zweiten anodischen Stufe tritt eine kathodische Stufe mit identischer Höhe auf. — Da die Aufnahme von Eichkurven wegen der Luftempfindlichkeit mittels Einwaagen nicht möglich ist, wird von einer etwa 0,01 m Stammlösung ausgehend eine geeignete Verdünnung mit Stickstoff von

[1] J. Amer. chem. Soc. **70**, 1047 (1948); vgl. diese Z. **132**, 134 (1951).

[2] Analyt. Chemistry **26**, 1021 (1954).

[3] Analyst **82**, 189—192 (1957). Univ. Baton Rouge, La. (USA).

[4] Schoenberg, A.: Nature (London) **134**, 628 (1934); Schoenberg, A. und W. Urban: Ber. dtsch. chem. Ges. **67** B, 1999 (1934); vgl. diese Z. **106**, 113 (1936).

[5] Acta chim. Acad. Sci. hung. **9**, 421—433 (1956). Techn. Univ. Budapest.

Sauerstoff befreit, im Eisbad temperiert, polarographiert und in derselben Anordnung direkt mit Jod nach KURTENACKER[1] titriert. Das gleiche geschieht mit weiteren Verdünnungen der Stammlösung (zum Verdünnen wird zweckmäßig Natriumsulfitlösung verwendet) während ihres Zerfalls an Luft. Für $9 \cdot 10^{-4}$ bis $3 \cdot 10^{-5}$ m Lösungen wird Proportionalität zwischen Konzentration und Stufenhöhe erhalten; bis zu 0,05 g/l sind also quantitativ bestimmbar. Der störende Einfluß eines Sulfidgehaltes muß durch Zugabe von Zinkcarbonat beseitigt werden. Zur Analyse wird die Ausführung bei 15—20° C empfohlen. Der Mechanismus der Elektrodenprozesse ist erörtert. K. CRUSE

Eine volumetrische Methode der Sulfatbestimmung mit Bleinitratlösung und Dithizon als Indicator in mit Aceton versetzten, wäßrigen Lösungen beschreibt E. E. ARCHER[2]. Die Titration wird in schwach saurer Lösung ausgeführt; am Äquivalenzpunkt geht die Grünfärbung der Lösung in die Rotfärbung des Bleidithizonats über. Sind nur Spuren von Fremdmetallen zugegen, die mit Dithizon reagieren, kann man durch Zugabe eines Dithizonüberschusses die Sulfatbestimmung noch ausführen. Allerdings ist die Erkennung des Endpunktes erschwert. Größere Mengen störender Metalle entfernt man am besten mit einem Ionenaustauscher [z. B. Amberlite IR-120 (H)]. Bei Anwesenheit von Chlorid wird die Sulfatbestimmung wegen der Unlöslichkeit von Bleichlorid gestört. Man entfernt das Chlorid durch Abrauchen mit Salpetersäure. — *Ausführung.* Die 0,2—0,4 mval SO_4^{2-} enthaltende Untersuchungslösung wird in einem 250 ml-Kolben mit Wasser auf 10 ml verdünnt, mit 2 Tropfen 0,1%iger alkoholischer Bromphenolblaulösung versetzt und mit Ammoniak oder Salpetersäure auf blaßgrüne Färbung gebracht. Man fügt 1 ml 20%iger Essigsäure, 50 ml Aceton und 1 ml 0,1%iger, frisch bereiteter, acetonischer Dithizonlösung zu und titriert mit 0,02 n Bleinitratlösung unter jedesmaligem Schütteln bis zum Farbumschlag Grün—Rot. K. BRODERSEN

Eine verbesserte Methode zur direkten Titration von Sulfat gibt G. V. ZAVAROV[3] an. — *Analysengang.* Zu 25 ml der Analysenlösung, die nicht mehr als 0,3—0.5 g Salze enthalten darf, gibt man 15 ml Aceton, 5 Tropfen 0,2%ige Alizarin S-Lösung und 2 ml Bariumsulfataufschlämmung. Diese wird aus je einem Liter 0,887%iger Na_2SO_4-Lösung und 1,525%iger $BaCl_2 \cdot 2H_2O$-Lösung hergestellt und über Nacht stehen gelassen. Dann hebert man vom Bodensatz ab, wäscht mit 2 l Wasser und hebert wieder ab. Zum Rückstand gibt man 2,5 g Mg-Acetat und verdünnt auf 100 ml. Zur Untersuchungslösung gibt man dann konz. Essigsäure bis die Rosafärbung nach gelb umschlägt und dazu noch einen Überschuß von 1 ml. Dabei wird die Lösung zitronengelb. Man titriert langsam unter lebhaftem Rühren mit einer $BaCl_2$-Lösung (1 ml entspricht 5 mg SO_4^{2-}) bis zur Rosafärbung. Vom Verbrauch an $BaCl_2$-Lösung muß man die Indicatorkorrektur (etwa 1 ml) abziehen, die man durch einen Blindversuch ermittelt. W. BÖHM

Zur spektralphotometrischen Uranbestimmung extrahieren O. A. NIETZEL und M. A. DE SESA[4] das Uran nach Zusatz von Aluminiumnitrat in saurer Lösung mit Methylisobutylketon. In einem Teil des Extraktes wird durch Zusatz einer Lösung von Ammoniumrhodanid in einem Gemisch aus Äthylenglykolmonobutyläther (Butylcellosolve) und Wasser eine Gelbfärbung entwickelt, die 48 Std stabil ist.

---

[1] KURTENACKER, A.: Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels (Enke Verlag, Stuttgart 1938).

[2] Analyst **82**, 208—209 (1957). The Distillers Comp. Ltd., Great Burgh, Epsom, Surrey (England).

[3] Zavodskaja Laborat. **23**, 541—542 (1957) [Russisch]. Chem. Fabr. Černorečensk.

[4] Analyt. Chemistry **29**, 756—759 (1957). Nat. Lead Co., Inc., Winchester Mass.

0,4—2 mg U_3O_8 können durch Absorptionsmessung dieser Lösung bei 375 mμ bestimmt werden. Die durch Titan bedingte Störung der Uranbestimmung läßt sich durch Zusatz von Weinsäure umgehen. Andere Metalle, sowie Anionen stören nicht. — *Ausführung.* Man verdünnt die Probelösung bis auf einen Gehalt von 0,2—2 g U_3O_8 je Liter, gibt höchstens 3 ml der Probelösung in eine 40 ml-Flasche, bringt den p_H-Wert mit Salpetersäure oder Natronlauge auf 0—3, versetzt mit etwa 15 ml Aluminiumnitratreagens (s. u.) und 20 ml Methylisobutylketon und schüttelt 2 min. Die Phasen werden durch Zentrifugieren getrennt; 10 ml der organischen Phase werden in einem anderen Gefäß mit 15 ml Farbreagens (s. u.) versetzt und die Absorption gegen eine gleichbehandelte, uranfreie Lösung bei 375 mμ gemessen. Ist die Absorption bei 375 mμ sehr hoch, so kann auch bei 420 mμ gemessen werden. *Aluminiumnitratreagens.* In einem 4 l-Becher erhitzt man 500 ml entionisiertes Wasser mit 1880 g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, fügt nach dem langsamen Abkühlen 200 ml Ammoniak (1:1) langsam zu und rührt bis zur Auflösung der Fällung. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur verdünnt man mit Wasser auf 2 l. (Für titanhaltige Untersuchungslösungen fügt man vor dem Verdünnen noch 60 g Weinsäure und 60 ml mehr Ammoniak zu). — *Farbreagens.* Man löst 46 g Ammoniumrhodanid und 2 g Ascorbinsäure in einer Lösung aus 11 Teilen Äthylenglykolmonobutyläther und 4 Teilen Wasser zu einem Endvolumen von 150 ml. K. Brodersen

Jodid. Nach M. Z. Barakat, M. F. Abd El-Wahab und M. M. El-Sadr[1] eignet sich *Wismut-2-mercaptothiazolin* zum Nachweis und zur gravimetrischen Bestimmung von Jodid neben Chlorid. Der rote Jodidniederschlag entspricht im trockenen Zustande der Bruttoformel $C_6H_{10}N_2J_3S_4Bi$, er enthält also auf 1 Bi 2 Mol. Mercaptothiazolin. Eine mögliche Konstitutionsformel ist in der Originalarbeit angegeben. — *Nachweis von Jodid.* Auf der Tüpfelplatte sind noch 20 μg KJ in 0,02 ml Lösung auf Zusatz von 0,1 ml Reagens (siehe unten) an der roten Trübung zu erkennen (Empfindlichkeit 1 mg KJ in 1 ml Lösung). Man kann die Reaktion zum *Jodidnachweis in Seewasser, Urin, pharmazeutischen Präparaten* usw. benutzen. Von Anionen stören Nitrit, Sulfid, Sulfit, Thiosulfat, Jodat, Perjodat, Bromat und Chromat. Bromid gibt eine gelbe Fällung, die aber meist durch die rote Jodidfarbe überdeckt wird. — *Gravimetrische Jodidbestimmung.* Man schüttelt die zu untersuchende Lösung mit einem Überschuß des Reagenses, filtriert, wäscht mit Wasser, zuletzt mit Alkohol, trocknet im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und wägt als $C_6H_{10}N_2J_3S_4Bi$. Die Resultate sind auch in Gegenwart eines Chloridüberschuß auf etwa $\pm$ 0,6% genau. — *Reagens.* Man löst 305 mg Wismutoxynitrat in 3,6 ml kalter konz. Schwefelsäure unter Schütteln, fügt in kleinen Portionen etwa 5 ml Wasser zu und verdünnt auf 100 ml. Zur klaren Lösung gibt man 238 mg kristallines 2-Mercaptothiazolin, rührt bis fast alles gelöst ist und filtriert. — *Antimon-2-mercaptothiazolin-Reagens.* Das aus 0,5 g $SbCl_3$ in 85 ml Wasser und 15 ml konz. Salzsäure mit 0,5 g 2-Mercaptothiazolin hergestellte Reagens gibt mit Jodid einen orange Niederschlag. Fluorid, Chlorid, Bromid reagieren nicht. Jodat stört. K. Brodersen

Über die Trennung und Bestimmung von Neptunium-237 und -239 berichtet F. L. Moore[2]. Das Neptunium wird in der 4wertigen Stufe aus salzsaurem Medium durch Extraktion mit 2-Thenoyltrifluoraceton isoliert und anschließend radiochemisch bestimmt. Sulfat, Phosphat, Fluorid und Oxalat stören. Gleichzeitig anwesendes Plutonium wird mit Fe^{II} oder J^- zur nicht extrahierbaren 3wertigen Stufe reduziert, während Neptunium 4wertig bleibt. — *Arbeitsweise.* Ein aliquoter

[1] Analyst 82, 192—196 (1957). Med. Fak. Abbassia, Ein-Shams Univ. Cairo (Ägypt.).
[2] Analyt. Chemistry 29, 941—944 (1957). Nation. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA).

Teil der Probelösung wird im Scheidetrichter mit Salzsäure, Hydroxylaminhydrochlorid und $FeCl_2$-Lösung versetzt. [Die erhaltene Lösung soll 1 m salzsauer, 1 m an Hydroxylaminhydrochlorid und 0,25 m an Eisen(II)-chlorid sein. An Stelle von Eisen(II)-chlorid kann auch 2 m KJ-Lösung als Reduktionsmittel verwendet werden. In diesem Falle erhitzt man das Reaktionsgemisch 20 min auf etwa 80° C.] Bei der Reduktion mit $FeCl_2$ läßt man 5 min bei Raumtemperatur stehen. Die auf die eine oder andere Weise reduzierte Lösung schüttelt man 10 min mit dem gleichen Volumen einer 0,5 m Lösung von 2-Thenoyltrifluoraceton in Xylol. Die wäßrige Phase wird verworfen. Die organische Schicht wird 3 min mit dem gleichen Volumen 1 m Salzsäure gewaschen und anschließend 2 min mit derselben Menge 10 m Salpetersäure kräftig geschüttelt. Falls erforderlich (bei zu hoher γ-Radioaktivität der wäßrigen Phase), entfernt man die letzten Spuren von Radiozirkonium und Protactinium durch Extraktion der salpetersauren Lösung mit 2-Thenoyltrifluoraceton. Die erhaltene wäßrige Schicht wird 1 min zentrifugiert. Ein aliquoter Teil der überstehenden Flüssigkeit wird nach bereits früher angegebenen Methoden[1,2] auf α-(Neptunium-237) bzw. γ-Strahlung (Neptunium-239) radiochemisch untersucht. Unter den beschriebenen Bedingungen läßt sich eine ausgezeichnete Trennung des Neptuniums von den nachstehend genannten Elementen erzielen: Aluminium, Eisen, radioaktiven Spaltprodukten, Thorium, Protactinium, Uran, Plutonium, Americium und Curium. K. Machner

Eisen. *Zum Nachweis äußerst geringer Mengen* benutzt M. Fujimoto[3] die Reaktion mit 2,2′-Dipyridyl an Ionenaustauschern in der von ihm[4] oft beschriebenen Weise. — *Ausführung.* Auf einer weißen Tüpfelplatte versetzt man einige Körnchen des farblosen, stark sauren Kationenaustauschers, z. B. Dowex 50 W-X8 in H-Form, mit je einem Tropfen der Probelösung, 3%iger Hydroxylammoniumchloridlösung, 1 n Natriumacetatlösung und 0,5%iger alkoholischer Lösung von 2,2′-Dipyridyl. Man bedeckt mit einer Glasplatte, um die Mischung vor Staub zu schützen. Nach einigen Minuten kann man die Rotfärbung der Harzkörner mit Hilfe einer Lupe beobachten. Bei sehr geringen Eisenmengen empfiehlt sich ein Blindversuch. Die Erfassungsgrenze beträgt 0,0025 μg Eisen und die Grenzkonzentration $1:1{,}6 \cdot 10^7$. Der recht spezifische Nachweis wird nur durch Kupfer und Kobalt ein wenig gestört. Wegen des Einflusses sonstiger Begleitelemente siehe die Zusammenstellung im Original. R. Klement

Zur Bestimmung von Eisen(III)-Ionen mit Ascorbinsäure geben L. Erdey und A. Karsay[5] in Ergänzung zur früher angegebenen Titration mit KSCN als Indicator[6] als rein polarometrische *Arbeitsvorschrift* an: 20—40 ml 0,001 m Lösung von Eisen(III) in 0,1 n Salzsäure als Leitsalz werden 5 min mit Stickstoff von Sauerstoff befreit. An der Tropfelektrode (t = 2,6 sec, 40 cm Hg-Säule) wird dann der Diffusionsstrom bei 0 V gegen eine mittels Agar-Brücke verbundene gesättigte Kalomelelektrode gemessen. Nach jeder Zugabe von 0,1 n oder 0,01 n Ascorbinsäurelösung wird die Stufenhöhe gemessen und 1 min lang Stickstoff durchgeleitet. Die Höhe der Eisenreduktionsstufe nimmt proportional zur Konzentration des

[1] Jaffey, A. H.: The Actinide Elements. G. T. Seaborg, J. J. Katz, eds., Nation. Nucl. Energy Ser. Division IV, **14A**, 596—636, McGraw-Hill, New York, 1954.

[2] Reynolds, S. A.: Rec. chem. Progr., **16**, No. 2, 102 (1955).

[3] Bull. chem. Soc. Japan **30**, 283—287 (1957). Univ. Tokyo (Japan).

[4] Vgl. diese Z. **156**, 446 (1957) und dort angegebene frühere Literatur.

[5] Acta chim. Acad. Sci. hung. **9**, 43—48 (1956). Techn. Univ. Budapest (Ungarn).

[6] Erdey, L., u. E. Bodor: Analyt. Chemistry **24**, 418 (1952); vgl. diese Z. **137**, 293/294 (1952/53).

noch vorhandenen Eisen(III) ab, es resultieren also L-förmige Titrationskurven. 1 mg Eisen kann mit 0,1 n Ascorbinsäure auf 2%, mit 0,01 n Ascorbinsäure auf mindestens 1% genau bestimmt werden, wenn die Verdünnung während der Titration berücksichtigt wird. Von den üblichen Verunreinigungskationen stören nur Ag und Cu. Stark oxydierende Stoffe dürfen nicht enthalten sein. K. Cruse

Zur spektralphotometrischen Eisen(III)- und Vanadiumbestimmung eignen sich nach Untersuchungen von R. Ruggieri[1,2] die Reaktionen mit *Hydrazinophthalazin(I)* und *Dihydrazinophthalazin(II)*. *Mit Eisen*[1] tritt eine violette Farbe auf, die bei (I) blaustichig, bei (II) rotstichig ist. Die Reaktion mit (II) ist empfindlicher, es lassen sich noch 0,002 μg Fe^{III}/ml nachweisen. Jedoch ist die Färbung mit (II) instabil und für die quantitative colorimetrische oder spektrophotometrische Eisenbestimmung ungeeignet. Starke Mineralsäuren verhindern die Farbreaktionen. Oxydierende Ionen wie MnO_4^-, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, NO_2^-, NO_3^-, Ce^{4+} u. a. sowie Oxalat und Phosphat stören die Bestimmung. — *Ausführung*. Man puffert die zu bestimmende Lösung (3—13 μg/ml) mit 10 ml 10%iger Natriumacetatlösung (p_H 11,2) gibt 0,05 g des Reagenses zu, füllt mit Wasser auf 100 ml auf und mißt die Absorption nach 15—30 min gegen eine gleichbehandelte, eisenfreie Probe bei 535 mμ. Gegenüber der üblichen Eisen(III)-bestimmung mit Rhodanid hat diese Methode den Vorteil, vom Reagensüberschuß unabhängig zu sein.

Vanadiumbestimmung[2]. Man versetzt die NH_4VO_3-Lösung mit 10 ml einer auf p_H 5,5 eingestellten 5%igen Natriumacetatlösung sowie mit 0,02 g des Reagenses und erhält eine strohgelbe Färbung, die das Beersche Gesetz befolgt. Man füllt auf 100 ml auf und mißt nach 5—10 min die Absorption gegen eine Blindprobe bei 442 mμ. Es können 0,5—4 μg V/ml mit dem Spektralphotometer, 10—50 μg V/ml mit einem Colorimeter bestimmt werden. Fe^{III}, Co, Ni, Cr, Mo, W, Mn sowie alle Oxydationsmittel stören. K. Brodersen

Kobalt. *Den Nachweis äußerst kleiner Mengen von Kobalt* mit Nitroso-R-Salz (1-Nitroso-2-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsaures Natrium) führt M. Fujimoto[3], wie schon in anderen Fällen[4], an Ionenaustauschern durch. — *Arbeitsweise*. Auf einer weißen Tüpfelplatte versetzt man einige Körnchen eines farblosen, stark basischen, niedrig vernetzten Anionenaustauschers, z. B. Dowex 1-X 1 in Cl-Form, mit je einem Tropfen einer 0,05%igen Lösung des Nitroso-R-Salzes, einer 0,3 n Natriumacetatlösung und der Probelösung. Nach 5 min langem Stehenlassen fügt man zu diesem Gemisch einen Tropfen 2 n Salpetersäure, erhitzt etwa 3 min lang auf einem Wasserbade und läßt erkalten. Hierdurch wird überschüssiges Reagens zerstört, das andernfalls durch seine Eigenfarbe die Erkennung verhindert. Die Harzkörner färben sich je nach der Kobaltmenge mit verschiedener Intensität rot. Bei sehr geringen Kobaltmengen empfiehlt sich ein Blindversuch. Die Erfassungsgrenze ist 0,0029 μg und die Grenzkonzentration $1:1{,}4 \cdot 10^7$. Die weitgehend selektive Reaktion wird durch Eisen(III) etwas beeinträchtigt. Der Einfluss anderer Begleitelemente ist sehr gering (vgl. die Zusammenstellung im Original). R. Klement

Die potentiometrische Titrationskurve von *Hexacyanokobalt(III)-säure* (1) *mit Hexamminkobalt(III)-hydroxyd* (2) bzw. *Triäthylendiaminkobalt(III)-hydroxyd* (3) weist nur einen Potentialsprung auf und der Verlauf der Titrationskurve ist

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 242—245 (1957). Milit. Inst. Pharm. Chem., Florenz (Italien).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 246—248 (1957).

[3] Bull. chem. Soc. Japan **30**, 278—283 (1957). Univ. Tokyo, Japan.

[4] Vgl. diese Z. **160**, 48 (1958).

identisch mit dem der Titration einer starken einbasischen Säure mit einer starken einsäurigen Base. B. JASELSKIS und H. DIEHL[1] schließen aus diesem Befund, daß alle drei Wasserstoffatome von (1) stark sauer und alle drei Hydroxylgruppen von (2) bzw. (3) stark basisch sind. Es ist das erste Beispiel der Titration einer starken dreibasischen Säure mit einer starken dreisäurigen Base. — *Experimentelles.* Die Herstellung der Säure (1) gelingt mittels stark sauren Kationenaustauschers unter Lichtausschluß (photochemische Zersetzung). Ebenso lassen sich mit Hilfe von stark basischen Anionenaustauschern die Basen (2) und (3) leicht rein darstellen. Als Ausgangsprodukt für (1) dient Kaliumhexacyanokobaltat(III). Man schickt etwa 100 ml wäßrige Lösung entsprechender Konzentration — möglichst unter Lichtausschluß — durch eine Säule mit Amberlite IR-120 (H^+-Form), wäscht die Säule gut mit Wasser aus, füllt das Eluat auf 500 ml auf, stellt dieses gegen Kaliumhydroxyd und bewahrt es in einer dunklen Flasche auf. Auf gleiche Weise lassen sich — ausgehend von Hexamminkobalt(III)-chlorid respektive Triäthylendiaminkobalt(III)-bromid und einer Säule mit Amberlite IR-410 (OH^--Form) — Lösungen von (2) bzw. (3) erhalten, die gegen Salzsäure eingestellt werden [Lösung (2) zersetzt sich bei längerem Stehen unter Abspalten von NH_3 und Bildung von Kobalthydroxyd]. Jeweils 25 ml Lösung wurden im Dunkeln titriert, wobei die Konzentrationen etwa 0,1—0,2 n waren.

NELLY KONOPIK

Zum Nachweis äußerst geringer Mengen von Nickel benutzt M. FUJIMOTO[2] die Reaktion mit Rubeanwasserstoffsäure in der von ihm mehrfach beschriebenen[3] *Arbeitsweise.* Man versetzt auf einer weißen Tüpfelplatte einige Körnchen eines farblosen Kationenaustauscherharzes, z. B. Dowex 50W-X8 in H-Form mit je einem Tropfen Probelösung und 1 n Ammoniak und läßt etwa 5 min stehen. Wenn die Salzkonzentration der Probelösung sehr hoch ist, empfiehlt es sich, diese durch Zusatz von dest. Wasser bis unter 1 n zu verdünnen. Dann fügt man einen Tropfen 0,1%ige alkoholische Lösung von Rubeanwasserstoffsäure hinzu und beobachtet nach 2—3 min eine auf den Harzkörnchen entstandene Violett- bzw. Blauviolettfärbung mit einer Lupe. Die Erfassungsgrenze beträgt 0,0021 μg Ni und die Grenzkonzentration $1 : 1{,}9 \cdot 10^7$. Die sehr stark störenden Ionen von Eisen(III), Kobalt(II) und Kupfer(II) werden durch eine Mikrosäule[4] mit einem stark basischen Anionenaustauscher (Dowex 1-X10 in Cl-Form) aus stark salzsaurer Lösung abgetrennt. Einige Tropfen der Probelösung werden auf einem Objektträger fast zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit 2—3 Tropfen 12 n Salzsäure verrührt und die Lösung mittels einer Capillarpipette allmählich (etwa 0,01 ml/min) auf die Säule gebracht. Den Durchlauf sammelt man in einer Vertiefung einer Tüpfelplatte. Die in der Probelösung vorhandenen Eisen-, Kobalt- und Kupfersalze werden in dieser Reihenfolge vom oberen Ende der Säule nach unten als chromgelbe, grünblaue und orangegelbe Bänder adsorbiert. Schließlich drängt man mit etwa 0,2 ml 12 n Salzsäure nur das Nickel aus der Säule heraus. Die Tüpfelplatte mit dem Durchlauf wird zur Vertreibung der überschüssigen Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Den Rückstand nimmt man mit 2 Tropfen heißem dest. Wasser auf, und in dieser Lösung wird der Nachweis des Nickels wie vorher beschrieben ausgeführt. Der Austauscher wird durch 1 ml 0,5 n Salzsäure regeneriert und mit Wasser ausgewaschen. Blei, Chrom(III) und Antimon(III) stören den Nachweis.

R. KLEMENT

---

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 274—275 (1957). Iowa State College (USA).
[2] Bull. chem. Soc. Japan **30**, 274—278 (1957). Univ. Tokyo (Japan).
[3] Vgl. diese Z. **160**, 48, 49 (1958).
[4] Bull chem. Soc. Japan **29**, 595 (1956); vgl. diese Z. **157**, 371 (1957).

III. Analyse organischer Stoffe

2. Qualitative und quantitative Analyse

Mikrotitration organischer Verbindungen. In einer Folge von 7 Mitteilungen beschreiben W. Simon u. Mitarb.[1] ihr Verfahren zur Mikrotitration organischer Verbindungen und die Ergebnisse dieser Untersuchungen. Ziel der Arbeit war es, die Gleichgewichtskonstante K bzw. den p_H-Wert des Säure-Base-Gleichgewichts zu ermitteln im Hinblick auf die Analyse organischer Naturstoffe. Erschwerend hierbei waren die geringen Mengen (0,5—1,0 mg) der zu prüfenden Substanz und ihre schlechte Wasserlöslichkeit, so daß organische Lösungsmittel, Methylcellosolve (Äthylenglykolmonomethyläther)/Wasser und Dimethylformamid/Wasser, verwandt werden mußten. Die gemessenen p_K-Werte stehen daher in keiner einfachen Beziehung zu den in Wasser meßbaren Werten. Sie werden als scheinbare p_K-Werte ($p_K{}^x$) bezeichnet und sind eine Funktion einer großen Zahl von Variablen (Struktur, Lösungsmittel, Konzentration, Elektrodensystem, Meßmethodik). Druck und Temperatur = konst. Der $p_K{}^x$-Wert kann von der Struktur der Verbindung allein abhängen, wenn es gelingt, alle anderen Variablen konstant zu halten, was nur z. T. möglich ist. Durch statistische Untersuchungen[2] wurde die Abhängigkeit des $p_K{}^x$-Wertes von den veränderlichen Größen ermittelt, um zu den Bedingungen für die praktische Durchführung der Bestimmung zu gelangen. Eine genau arbeitende Meßanordnung ist hierzu unbedingt Voraussetzung; es wurde zunächst eine halbautomatische, später eine vollautomatische Apparatur entwickelt. Die potentiometrische Titration erfolgt in einer Stickstoffatmosphäre. Eine Glaselektrode vom Typ der Napfelektrode ist zugleich Meßgefäß, als Vergleichselektrode dient eine Kalomelelektrode. Die Bürette besteht aus einer horizontal liegenden Capillare, deren rechtwinklig nach unten gebogenes Ende zur Spitze ausgezogen ist. Ein gleichmäßiger Vorschub der Titrierflüssigkeit, 0,1 n Tetramethylammoniumhydroxydlösung oder 0,1 n Salzsäure, wird durch Einpressen von Quecksilber unter konstantem Druck in die Bürette erreicht, wodurch die Titrierflüssigkeit mit konstanter Ausflußgeschwindigkeit aus der Bürette verdrängt wird. Das Potential zwischen Glas- und Kalomelelektrode wird von einem p_H-Meßgerät gemessen und als Funktion der Menge an zugeführter Titrierflüssigkeit von einem Schreiber laufend aufgezeichnet. Aus den so erhaltenen Werten und der Einwaage an Substanz lassen sich Äquivalentgewicht und $p_K{}^x$-Wert der titrierten Verbindung ermitteln. Die Fehler betragen für die $p_K{}^x$-Werte etwa $\pm$ 0,1 Einheiten und für die Äquivalentgewichte $\pm$ 4%. Eva Neuhaus

Bei der papierchromatographischen Trennung saurer organischer Verbindungen machen sich M. Schmall, E. G. Wollish, R. Colarusso, C. W. Keller und E. G. E. Shafer[3] die Tatsache zunutze, daß diese Verbindungen je nach ihrer Acidität bei und oberhalb verschiedener p_H-Werte in Form der entsprechenden

[1] Simon, W., E. Kováts, L. H. Chopard-dit-Jean und E. Heilbronner, Helv. chim. Acta **37**, 1872 (1954); vgl. diese Z. **148**, 151 (1955/56); W. Simon und E. Heilbronner, Helv. chim. Acta **38**, 508—520 (1955); W. Simon, D. Meuche und E. Heilbronner, Helv. chim. Acta **39**, 290—304 (1956); W. Simon, Helv. chim. Acta **39**, 883 (1956); vgl. diese Z. **155**, 122 (1957); W. Simon und E. Heilbronner, Chimia **10**, 256—258 (1956); W. Simon, Chimia **10**, 286—287 (1956); W. Simon und E. Heilbronner, Helv. chim. Acta **40**, 210—221 (1957). Eidg. Techn. Hochschule Zürich (Schweiz).

[2] Linder, A., Planen und Auswerten von Versuchen. Basel 1953, S. 61.

[3] Analyt. Chemistry **29**, 791—794 (1957). Analyt. Res. Lab., Hoffmann-La Roche Inc., Nutley, N. J. (USA).

Salze bzw. Anionen vorliegen, die nicht mehr von dem als mobile Phase dienenden Chloroform gelöst und transportiert werden. Die Verff. tragen auf die chromatographischen Papiere parallel zur Startlinie verschiedene Pufferlösungen mit p_H-Werten zwischen 7,8 und 9,4 (CLARK und LUBS-Puffer) in Abstufungen von 0,2 p_H-Einheiten und zwischen 9,8 und 12,6 (SÖRENSEN-Puffer) in Abständen von 0,3 Einheiten streifenförmig und nach steigenden p_H-Werten geordnet auf. Die nach der üblichen Vorbereitung der Chromatogramme von der Startlinie aus wandernden Substanzen in Mengen von etwa 15 μg können dann nur bis zu derjenigen Pufferzone vordringen, bei deren p_H-Wert sie in die jeweiligen Salze übergehen und somit unbeweglich werden. Einige, insbesondere phenolische Substanzen, wandern unabhängig von den im Papier vorhandenen Pufferzonen in Chloroform mit stets gleichem R_f-Wert. Die Verff. haben die p_H-Grenzen für die Fixierung zahlreicher *Barbitursäurederivate* (s. Tabelle im Original) ermittelt und daraus Vorschriften für die Zerlegung von Gemischen dieser Derivate untereinander oder mit *Benzoesäure* oder *phenolischen Verbindungen* abgeleitet. Die zahlreichen Analysenbeispiele möge man dem Original entnehmen. H. HARTKAMP

Die nasse Veraschung von organischem Analysenmaterial läßt sich bei Verwendung von Überchlorsäure erheblich beschleunigen. Die Explosionsgefahr durch Überchlorsäure wird dabei meist durch Mischung mit Schwefelsäure beseitigt. Nach K. SCHARRER und H. MUNK[1] benutzt man für die Veraschung von 1—5 g lufttrockener organischer Substanz 5 ml Überchlorsäure (D 1,54), 2—5 ml Schwefelsäure (D 1,84) und bis 2 g Substanz 15 ml Salpetersäure (D 1,40) und für jedes weitere Gramm 7 ml Salpetersäure. Meist sind 2 ml Schwefelsäure ausreichend, damit am Ende der Veraschung die Bodenoberfläche des Veraschungskolbens benetzt bleibt. Bei größeren Substanzmengen ist mehr Salpetersäure anzuwenden. Wenn keine farblose Lösung erreicht wird, muß auch die Menge an Überchlorsäure erhöht werden. Auf diese Weise können bis zu 10 g lufttrockener Substanz in etwa 2 Std verascht werden. Als Veraschungskolben eignet sich für 1—2 g Substanz ein 250 ml-, für mehr als 5 g ein 500 ml-Kjeldahl-Kolben. Bei Schwefelbestimmungen wird in Abwesenheit von Schwefelsäure verascht. Bei 1 g Einwaage wird mit 40 ml Salpetersäure und 5 ml Überchlorsäure, bei 10 g Einwaage mit 200 ml Salpetersäure und 20 ml Überchlorsäure (Dauer 1,5 Std) verascht. — Die Vorteile einer nassen Veraschung gegenüber einer trockenen sind: Die Verdampfung mancher Salze (z. B. Kalium-, Natrium- und Zinksalze) sowie die Bildung unlöslicher Silicatkomplexe (insbesondere bei Kupfer, Eisen, Aluminium, Mangan, Zink und Molybdän) werden verhindert. Die Oxydation des Schwefels zum Sulfat wird verlustlos ermöglicht. Kieselsäureniederschläge und Kohlenstoffreste fallen nicht an. Der Bildung von Calciumsulfatniederschlägen kann ausgewichen werden. Die nasse Veraschung geht allgemein schneller und doch vollständiger vor sich. Bei Veraschung biologischer Flüssigkeiten, wie *Blut*, *Harn*, *Jauche*, *Milch* usw., ist kein Eindampfen und Trocknen nötig. Die Flüssigkeiten können sofort mit den Säuren vermischt werden. W. GRÜTZ

Die 3,5-Dinitrobenzoesäureester aliphatischer Alkohole im Bereich von C_1 bis C_{12} werden von E. SUNDT und M. WINTER[2] papierchromatographisch getrennt. Das Papier (Schl. & Sch. Nr. 2043b) wird zuvor in eine 50%ige Lösung von Dimethylformamid in Aceton getaucht und kurz an der Luft bei Zimmertemperatur getrocknet. 10—100 μl der Lösungen der 3,5-Dinitrobenzoate in Chloroform (1 mg je ml) werden in üblicher Art aufgetragen. Dann wird das Papier zur Sättigung 12 Std bei 25° C in die Chromatographierkammer gebracht, die mit Dimethyl-

[1] Agrochimica (Pisa) **1**, 44—45 (1956). Univ. Gießen.

[2] Analyt. Chemistry **29**, 851—852 (1957). Firmenich u. Cie., Genf (Schweiz).

formamid (gesättigt mit Dekalin) getränkte Papierstreifen enthält. Anschließend wird absteigend chromatographiert, als Lösungsmittel dient Dekalin, das mit Dimethylformamid gesättigt ist. Nachdem die mobile Phase eine Laufstrecke von 35 cm zurückgelegt hat (7 Std), wird das Chromatogramm bei 60—70° C getrocknet. Zur Sichtbarmachung der Dinitrobenzoate setzt man das Chromatogramm 1—2 Std dem Tageslicht oder 10—15 min dem UV-Licht aus. Mindestmengen von 5—10 μg Dinitrobenzoat werden dabei als violette Flecke sichtbar. Ferner kann man das Chromatogramm auf Filtrierpapier legen, das mit 0,1%iger alkoholischer Lösung von Fluorescein getränkt und mit 10%iger wäßriger Kalilauge alkalisch gemacht worden ist. Beim Bestrahlen mit UV-Licht von $\sim$ 3655 Å erscheinen die Ester dann bereits bei Konzentrationen von < 5 μg als dunkle Flecke. Eine Tabelle im Original gibt die R_f-Werte für 12 verschiedene Alkohole an. Eva Neuhaus

Massenspektren von Trimethylsilylderivaten. A. G. Sharkey jr., R. A. Friedel und S. H. Langer[1] schlagen zur *massenspektrometrischen Bestimmung der Alkohole*, besonders im Bereich von C_5—C_{10}, wo die herkömmliche Methodik vielfach nicht zum Ziel führt, die Analyse ihrer Trimethylsilylderivate vor. Die Trimethylsiläther der betreffenden Alkohole sind wesentlich leichter flüchtig als die Alkohole und sind leicht darstellbar. Die Darstellung ist von Langer[2] beschrieben worden. Die Parentpeaks der Verbindungen sind auch schwach ausgebildet, dagegen ist der Peak, der infolge Abspaltung einer Methylgruppe 15 Masseneinheiten tiefer liegt, sehr stark. Die Peaks bei den Massen 43, 73, 89 und 103 sind mit der Trimethylsilyläther-Struktur verknüpft. Normale, primär verzweigte, sekundäre und tertiäre Verbindungen geben deutlich verschiedene Patterns. Es werden die Patterns von 26 aliphatischen Verbindungen, von Phenol-, o, m, p-Kresol-, Propylenglykol- und n-Butylmercaptan-Trimethylsiläther sowie von Hexamethyldisilazan und Hexamethyldisiloxan angegeben. J. Rasch

Methoxylbestimmungen ergeben bei Anwesenheit von mehrwertigen Alkoholen zu hohe Werte. Ebenso erhält man bei reinen Polyolen positive Methoxylwerte. Nach Untersuchungen von E. v. Rudloff[3] werden diese Fehler durch die bei der Reaktion gebildeten Stoffe Äthyljodid und (in geringerem Maße) Vinyljodid verursacht. Um dies zu beweisen, wurde das Vinyljodid durch Perjodat-Permanganat zerstört und der dabei gebildete Formaldehyd nachgewiesen. Anschließend wurde das Äthyljodid mit Silber-3,5-dinitrobenzoat als 3,5-Dinitrobenzoesäureäthylester identifiziert. Wenn die mehrwertigen Alkohole die 1,2-Glykolgruppe enthalten, so kann man sie durch Oxydation mit Perjodat-Permanganat quantitativ entfernen und die Äther durch Extraktion aus schwach alkalischer Lösung wiedergewinnen. Eva Neuhaus

Elektrolytische Reduktion von Mercaptiden. Cu- oder Hg-Salze von Thiolverbindungen die wegen ihrer geringen Löslichkeit zur Abscheidung von *Thiolaminosäuren* und *thiolhaltigen Peptiden* dienen, werden, wie R. E. Benesch und R. Benesch[4] mitteilen, zweckmäßig elektrolytisch in dem von R. Consden, A. H. Gordon und

[1] Analyt. Chemistry **29**, 770—776 (1957). Bureau of Mines, Bruceton, Pa (USA).

[2] Langer, S. H., S. Cornell and I. Wender: J. Org. Chemistry, im Druck. — Langer, S. H., R. A. Friedel, I. Wender and A. G. Sharkey jr.: Use of Trimethylsilyl Derivatives in the Mass Spectrometric Analysis of Fischer-Tropsch Alcohols, Division of Petroleum Chemistry, 128th Meeting, ACS, Minneapolis, Minn. September 1955.

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 294—295 (1957). Nat. Res. Counc., Saskatoon, Saskatchewan (Canada).

[4] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **23**, 658—659 (1957). Marine Biolog. Lab., Woods Hole, Mass. (USA).

A. J. P. Martin[1] angegebenen Entsalzer reduziert und anschließend als Thiole[2] bestimmt. — *Arbeitsweise.* Man gibt in die Anodenkammer des Entsalzers eiskalte 1%ige Schwefelsäure, in die Kathodenkammer 4 ml Wasser, reguliert die Stromstärke auf etwa 0,5 Amp. ein und trägt dann allmählich das Mercaptid, am besten das Hg-Salz, in das Wasser ein. Nach 1 Std ist die Reduktion vollständig und das freie Thiol wird nach Umsatz mit Jodacetamid acidimetrisch bestimmt (vgl. [2]).
G. Kainz

Zur Bestimmung von Thiolgruppen schlagen R. Benesch und R. E. Benesch[3] vor, das Thiol mit Jodacetamid umzusetzen. Hierbei wird eine äquivalente Menge Jodwasserstoffsäure frei, die dann acidimetrisch erfaßt werden kann. *Disulfidgruppen* können ebenfalls auf diese Weise bestimmt werden, wenn man sie vorher elektrolytisch[4] reduziert. Puffersubstanzen stören die Bestimmung. Die gefundenen Werte liegen zwischen 95 und 98% der Theorie. — *Arbeitsweise.* Man versetzt 1 oder 2 ml der Probe mit einem Gehalt von etwa 0,02 Milliäq. des zu bestimmenden Thiols mit je einem Tropfen Methylrot- und Phenolphtaleinlösung und leitet dann Stickstoff ein, um CO_2-Aufnahme aus der Luft zu vermeiden. Hierauf bringt man die Lösung auf p_H 5,5 (Methylrotendpunkt), setzt 0,2 ml einer 0,2 m Jodacetamidlösung hinzu und titriert mit gestellter Lauge bis zum Phenolphtaleinendpunkt (p_H 9). Nach 2 min wird mit gestellter Säure auf p_H 5,5 zurücktitriert. Die Differenz im Säure-Laugeverbrauch ist der Thiolmenge äquivalent. Zur Untersuchung gepufferter Lösungen ist das Verfahren nicht geeignet. G. Kainz

Die Bestimmung von Aceton in verdünnter benzolischer und wäßriger Lösung im Rahmen einer Untersuchung von flüssig-flüssig Extraktionen mit dem System Benzol-Aceton-Wasser führen G. E. Goltz und D. N. Glew[5] nach der Messinger-Jodoform-Methode durch. — *Arbeitsweise.* Zur Bestimmung von Aceton in Wasser wird ein aliquoter Teil einer Standard-Acetonlösung zu 5 ml einer 5 n Natronlauge gegeben, dann werden 50 ml einer etwa 0,1 n Jodlösung zugefügt. Man läßt das Gemisch 10 min stehen. Entsprechend wird eine Blindprobe ohne Aceton behandelt. Nach Zusatz von 5,25 ml 5 n Schwefelsäure wird überschüssiges Jod mit Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert und der Jodverbrauch aus der Differenz zur Blindprobe ermittelt. Ähnlich erfolgt die Bestimmung in benzolischer Lösung, sie wird jedoch durch die Photooxydation von Jodoform in Benzol erschwert. Das Reaktionsgefäß wird daher mit einem Filzmantel gegen Licht geschützt. Nach Zusatz der Jodlösung wird 30 min in Eiswasser eingestellt und gelegentlich kräftig geschüttelt. — Bei wäßrigen Standardlösungen mit 7—41 mg Aceton werden 102,1 ⊦ 0,2% der wahren Acetonmenge gefunden, bei benzolischen Lösungen 99,9 ± 1,1%. Eva Neuhaus

Über die Analyse von Gemischen höherer gesättigter normaler Fettsäuren und einen Vergleich der „reversed-phase"-Verteilungschromatographie und der Esterfraktionierung berichten G. A. Garton und A. K. Lough[6]. Die Methode wurde

[1] Consden, R., A. H. Gordon u. A. J. P. Martin, Biochem. J. **41**, 590 (1947).

[2] Benesch, R., u. R. E. Benesch, Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **23**, 643 (1957); vgl. das folgende Referat.

[3] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **23**, 643—644 (1957). Marine Biol. Lab., Woods Hole, Mass. (USA).

[4] Benesch, R. E., u. R. Benesch, Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **23**, 658 (1957); vgl. diese Z. **160**, 53 (1958).

[5] Analyt. Chemistry **29**, 816—818 (1957). Univ. Durban, Natal (South Africa).

[6] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **23**, 192—195 (1957). Rowett Res. Inst., Bucksburn, Aberdeenshire (Schottland).

zur Analyse der nichtflüchtigen gesättigten Fettsäuren des Kuhmilchfettes angewandt. Getrennt wurden die ungradzahligen n-Fettsäuren C_9 — C_{19}, sowohl voneinander als auch von den geradzahligen n-Fettsäuren C_8 — C_{20}. Zur Durchführung der Analysen diente im wesentlichen die Apparatur von G. A. Howard und A. J. P. Martin[1] mit den Standardsäulen (30×1,5 cm). Sie waren mit 20 g Hyflo-Super-Cel, behandelt mit Dichlordimethylsilan, und 16 ml flüssigem Paraffin nach M. H. Silk und H. H. Hahn[2] gefüllt und wurden durch in einem Wassermantel umlaufendes Wasser auf 37° C gehalten. Jede Säule wurde mehrmals benutzt. Nahm die Elution sehr viel Zeit in Anspruch, so mußte zur vollständigen Elution bei bestimmten Fettsäuregemischen die teilweise eluierte Säule über Nacht in einen Brutschrank von 37° C gestellt werden. Zur Elution wurden Aceton-Wassergemische mit steigendem Acetongehalt angewendet (35—75%). Das Gemisch enthielt jeweils 0,002% (w/v) Bromthymolblau, äquilibriert mit flüssigem Paraffin bei 37° C. Die Eluate wurden in Portionen von 1,5 oder 2,5 ml gesammelt und gegen 0,01 n KOH-Lösung titriert. Als Vergleichssubstanzen dienten hochgereinigte (Tieftemperaturkristallisation und Vakuumfraktionierung, chromatographische Reinheitsprüfung) Fettsäuren. Die Esterfraktionierung der gemischten Fettsäuren aus den *Milchfetten* erfolgte nach T. P. Hilditch[3]. Nach der Analyse des synthetischen Gemisches (3—8 mg jeder Fettsäure) konnten 95—98% der Säure wiedergefunden werden. Unter Vergleich mit der Esterfraktionierung wurden die nichtflüchtigen gesättigten Fettsäuren, die aus 4 Proben von *Kuhmilchfett* isoliert worden waren, analysiert. Geringe Mengen an noch vorhandenen, durch JZ-Bestimmung erkannten ungesättigten Fettsäuren (im wesentlichen handelte es sich um Ölsäure, die zusammen mit Palmitinsäure eluiert wird), wurden bei der Berechnung berücksichtigt. Es konnte festgestellt werden, daß die mit der neuen Methode und mit der Esterfraktionierung gefundenen Ergebnisse gut übereinstimmen. Die Verseifungszahlen zeigten ebenfalls gute Übereinstimmung der beiden Methoden. Ungeradzahlige n-Fettsäuren konnten chromatographisch nicht nachgewiesen werden, doch wurden in der ersten Esterfraktion Spuren einer *Tridecansäure* festgestellt (0,05% der Gesamtfettsäuren). Kathen

Peroxypropionsäure und Peroxybuttersäure können nach E. R. Stephens, P. L. Hanst und R. C. Doerr[4] durch die zusätzlichen Banden bei 3,05 μ, 6,9 μ und 8,5 μ neben den einfachen Fettsäuren IR-spektrometrisch bestimmt werden. Verff. benutzen für die IR-Spektren Präparate, die nach der Analyse (jodometrisch) etwa 50% der Peroxysäuren enthalten. Beide Persäuren zerfallen im Dampfzustand; bei der Peroxybuttersäure ist die Zerfallgeschwindigkeit so groß, daß während der Messung laufend die Probe erneuert werden muß. Die Spektren wurden mit einem registrierenden Einzelstrahlspektrometer (Perkin-Elmer) in 1 m-Gasküvetten aufgenommen. Der Partialdruck der Peroxysäuren betrug 3—4 mm bei kohlendioxydfreier Luft als Füllung. Die Arbeit enthält die Absorptionsspektren der Peroxysäuren, der einfachen Säuren und der Zersetzungsprodukte von 2—15 μ.
H. Specker

Mikromethode zur Trennung von Polysacchariden durch Zonenelektrophorese. Die elektrophoretische Trennung neutraler Polysaccharide läßt sich nach Versuchen von K. W. Fuller und D. H. Northcote[5] auf Seide als Träger quantitativ,

---

[1] Biochemic. J. **46**, 532 (1950); vgl. diese Z. **154**, 62 (1957).

[2] Biochemic. J. **56**, 406 (1954).

[3] The Chemical Constitution of Natural Fats, S. 571—619, Chapman and Hall, London, 3d Ed., 1956.

[4] Analyt. Chemistry **29**, 776—777 (1957). Franklin Inst., Philadelphia, Pa (USA).

[5] Biochemic. J. **64**, 657—663 (1956). Univ. Cambridge, England.

auf Glasfaserpapier als Träger wenigstens qualitativ ausführen. — *Arbeitsvorschrift.* Der 15 cm breite Träger wird entsprechend Abb. 1 horizontal gehalten. Die Probe wird als 5 cm langer Strich quer zum elektrischen Feld aufgetragen. Nach Besprühen mit 0,1 m Boratpufferlösung (p_H 9,3) wird eingelegt, mit Toluol gefüllt und 90 min mit 2000 V elektrolysiert, entsprechend 50 V/cm Streifenlänge. Die Stromstärken liegen dann auf Seide bei 25 mA, auf Papier bei 100 mA und auf Glasfaserpapier bei 140 mA (33 V/cm). Zur Kennzeichnung der Zonen wird entweder mit α-Naphtholreagens[1] oder (auf Glasfaserpapier) mit einer Lösung von 1 g p-Anisidin und 2 ml konz. Schwefelsäure in 100 ml mit Wasser gesättigtem Butanol besprüht. Anschließend wird 15 min bei 100° C getrocknet. — Zur quantitativen Bestimmung werden die nicht besprühten Träger in 1 cm-Streifen geschnitten und mit Wasser eluiert; jede Fraktion wird auf 1,5 ml aufgefüllt und unter Kühlen mit 3,0 ml in konz. Schwefelsäure sulfoniertem α-Naphthol vermischt, 10 min auf dem siedenden Wasserbad erwärmt, abgekühlt und bei 555 mμ photometriert. Ein Vergleich mit Blindproben ist erforderlich. — Aus den besprühten Trägern werden die gefärbten Zonen ausgeschnitten, mit 2—3 ml Methanol von Pufferlösung befreit, getrocknet und mit 0,5 ml Wasser eluiert. Das Eluat der Polysaccharide wird nach Zugabe von 0,25 ml 9%iger Salpetersäure 60 min verschlossen auf 95° C erwärmt, dann wird im Vakuum über P_2O_5 und NaOH getrocknet. Der Rückstand wird in 5—10 μl Wasser und mit abermals je 5—10 μl in zwei Wäschen aufgenommen und die Lösung auf Whatman-Papier Nr. 1 aufgetragen. Dann können die Monosaccharide in 0,05 m Boratpufferlösung (p_H 9,3) getrennt und analysiert werden. Auf die Wanderung von Mannan-Hefe bezogene Beweglichkeiten für über 10 Polysaccharide auf Filterpapier, Seide und Glasfaserpapier sind angegeben. Auf Seide sind die Untergrundfärbungen besonders gering. Die Trennung eines Vierkomponenten-Gemisches (je 100 μg) mit 87%iger Ausbeute auf Seide stimmt mit dem Resultat nach der Tiselius-Methode überein. Proteine stören die elektrophoretische Analyse nicht. K. Cruse

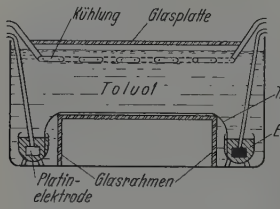


Abb. 1. Elektrophoresekammer nach Fuller u. Northcote

Zur Analyse von Gemischen der Pyridinbasen bespricht G. Lindner[2] kurz bereits beschriebene Verfahren. Die Methode von R. Vignes und P. Chervet[3] sowie von J. Baudet[4], die Pyridinbasen an mit Kupfer(II)-chlorid imprägniertem Papier oder Aluminiumoxyd chromatographieren, wobei die gefärbten Verbindungen aus Basen und Kupfer(II)-chlorid sichtbar werden, wird näher untersucht und zweckmäßig verändert. — *Ausführung.* 20 g wasserfreies Kupfer(II)-chlorid werden in 125 g wasserfreiem Methanol gelöst. Dann werden portionsweise 250 g Aluminiumoxyd nach Brockmann in die Lösung gerührt. Das Gemisch wird 8 Std bei 50 bis 60° C getrocknet, wobei während der ersten beiden Stunden gelegentlich umgerührt wird. Man erhält ein gelbbraunes Pulver, dessen Kupfergehalt jodometrisch be-

[1] M. Geldmacher-Mallinckrodt u. H. Weinland, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **292**, 65 (1953); vgl. diese Z. **146**, 154 (1955).

[2] Ark. Kemi **10**, 483—495 (1957).

[3] C. R. Acad. Sci. **232**, 1419 (1951).

[4] C. R. Acad. Sci. **234**, 2454 (1952).

stimmt wird. Glasrohre mit einem inneren Durchmesser von ~ 3 mm werden mit dem Pulver gefüllt. Ein Rohr ist etwa 30 cm lang; an seinem oberen Ende befindet sich ein zylindrischer Ansatz, der etwa 50 ml faßt. 0,2—1,0 ml der dest. Basenfraktion werden eingewogen, mit Benzin verdünnt (insgesamt 30 ml) und auf die Kolonne gebracht. Bei bestimmtem Kupfergehalt ist die Länge der entstehenden Bande proportional der Menge der Base. Ferner ist die Bandenlänge abhängig vom Kupfergehalt des Adsorbenses und der Menge des Lösungsmittels, da die Basen mit dem Kupfer-(II)-chlorid Anlagerungsverbindungen mit verschiedenem Molverhältnis bilden. — Bei Anwendung größerer Säulen (⌀ 20 mm) kann das Verfahren zur präparativen Herstellung reiner Pyridinbasen dienen. — Durch Chromatographie an mit Kupfer(II)-chlorid imprägniertem Papier war keine quantitative Bestimmung der Basen möglich. EVA NEUHAUS

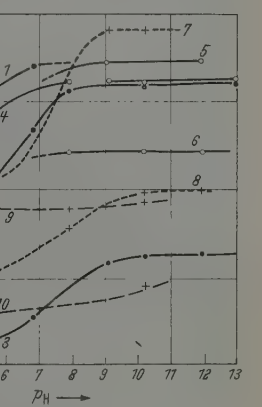


Abb. 2. Abhängigkeit des Halbstufenpotentials vom p_H-Wert für *1* 2-Chlorthiazol, *2* 2-Bromthiazol, *3* 2-Jodthiazol, *4* 5-Bromthiazol, *5* 5-Brom-2-amino-thiazol, *6* 5-Brom-2-chlor-thiazol, *7* 4-Methyl-5-brom-2-aminothiazol, *8* 4-Methyl-5-jod-2-amino-thiazol, *9* N-Methyl-4-methyl-5-brom-2-amino-thiazol und *10* das entsprechende Jodderivat; nach TIROUFLET u. LAVIRON

Zur Polarographie von Thiazolderivaten liegt eine Untersuchung von J. TIROUFLET und É. LAVIRON[1] vor, aus der die Abhängigkeit des Halbstufenpotentials vom p_H-Wert der Lösung und der Einfluß eines Substituenten (Abb. 2) hervorgeht. Polarogramme der 5-Nitrothiazole, die in 2-Stellung eine NH_2-, $NHCOCH_3$-, Cl-, Br- oder OH-Gruppe enthalten, sind durch eine Reduktionsstufe der Nitrogruppe charakterisiert, die bei steigendem p_H-Wert verschwindet zugunsten einer zweiten Stufe bei etwa 1,5 V, die nach Hydrolyse auftritt. Die Halbstufenpotentiale wachsen in der Reihenfolge der Substituenten $Br \leqq Cl < NHCOCH_3 < NH_2 \leqq OH$. K. CRUSE

Über eine Methode zum Nachweis und zur Bestimmung von Isochinolin und Chinolin nebeneinander berichtet P. M. MAITLIS[2]. Hierbei werden Chinolin und Isochinolin mit HNO_3 in ihre Nitroderivate übergeführt und sodann chromatographisch an einer Al_2O_3-Säule aufgetrennt. Die quantitative Bestimmung erfolgt durch Auswägen der Eindampfrückstände der Eluate. Die Genauigkeit der Bestimmung wird mit 1% angegeben. — *Arbeitsweise.* Das Gemisch von Chinolin und Isochinolin (zusammen etwa 1,2 g) wird bei 0° C in 9 ml konz. Schwefelsäure gelöst und unter Rühren mit 0,8 ml rauchender Salpetersäure versetzt. Nach 15 min ist die Nitrierung beendet. Dann wird das Gemisch auf Eis gegossen, mit Ammoniak neutralisiert und anschließend mit je 70 ml Chloroform 4 mal ausgeschüttelt. Der Chloroformextrakt wird getrocknet, eingedampft, in Äther aufgenommen und an einer Kolonne von Al_2O_3 (1,5 cm × 25 cm) chromatographiert. Bei Beobachtung im UV-

[1] C. R. Acad. Sci. **244**, 2063—2066 (1957). Fac. Sci. Dijon (Frankreich).
[2] Analyst **82**, 135—136 (1957). Univ. London (England).

Licht erscheinen 2 getrennte Bänder auf der Säule, ein schmales dunkelgefärbtes Band am Kopf der Säule, das sich kaum bewegt (Nitroisochinolin) und ein breites helleres Band, das rasch eluiert wird (Nitrochinolin). Das obere Band wird gesondert mit $CHCl_3$ eluiert. Die Trennung wird mit beiden Eluaten wiederholt, bis einheitliche Fraktionen erhalten werden. Schließlich dampft man die Eluate ein und wägt die Rückstände. Nach den beschriebenen Verfahren kann man sehr kleine Mengen (weit weniger als 1%) Isochinolin in Chinolin nachweisen, 1% quantitativ bestimmen. Umgekehrt beträgt die Bestimmungsempfindlichkeit von Chinolin in Isochinolin nur 2%. Kleine Mengen Chinaldin stören die Bestimmungen nicht, wenn in der Probe Isochinolin im Überschuß vorhanden ist, bei Überschuß an Chinolin verhindert dagegen Chinaldin die Trennungen. G. Kainz

Über die Fällung von Purinbasen mit Silberoxyd in sehr saurem Milieu, sowie die papierchromatographische Trennung und spektrophotometrische Bestimmung von *Adenin*, *Guanin* und *Hypoxanthin* in Hydrolysat berichten Jana Grégoire und Jean Grégoire[1]. Verff. benutzen die bekannte Fällbarkeit von Purinkörpern mit Silbersalzen und gehen so vor, daß sie ein Gemisch von Adenin (A), Guanin (G), Hypoxanthin (H), Xanthin (X) und Harnsäure (U) in einer Konzentration von 2—10 mg/100 ml in 25 ml 0,5 n Schwefelsäure (p_H 1) lösen und mit 1 ml Silberoxydsuspension (s. unten) in der Hitze fällen. Bei p_H 1 fallen nur A, G und H ohne X mitzureißen. (Bei p_H 1,5 – 2 fällt alles außer U.) Nach 2 Std zentrifugiert man, wäscht 2 mal mit 1 ml Wasser und setzt die Suspension in 2,5 ml 1 n Salzsäure um, indem man 5 min im kochenden Wasserbad unter gelegentlichem Schütteln beläßt. Man zentrifugiert, wiederholt den Vorgang 4 mal, füllt die überstehenden Lösungen mit Wasser auf 100 ml auf, verdünnt zur Hälfte mit 0,1 n Salzsäure und mißt in bekannter Weise die Extinktion gegen 0,1 n Salzsäure bei folgenden Wellenlängen: 262,5 mμ (A), 250 mμ (G), 247,5 mμ (H). A und G werden zu 95% wiedergefunden, H in diesem Ausmaß nur, wenn seine Konzentration $\geqq$ 5 mg/100 ml ist; bei 2 mg/100 ml findet man 90% wieder. Die Ausbeute wird aber nach 12 Std besser. *Silberoxydsuspension.* Man fällt 50 ml 0,4 m $AgNO_3$-Lösung mit 50 ml 0,4 m $Ba(OH)_2$-Lösung, wäscht mehrmals durch Dekantieren mit Wasser und nimmt den Rückstand in 20 ml Wasser auf. — Zur *Papierchromatographie* bringt man die salzsaure Lösung mehrmals im Vakuum zur Trockne und füllt auf ein sehr kleines, genau gemessenes Volumen auf. Im absteigenden Verfahren chromatographiert man auf Whatman-Papier Nr. 1 mit n-Butanol/Wasser/98%ige Ameisensäure (770:130:100) während 40 Std. G, A und H sind gut getrennt (R_f nicht angegeben) und können nach Lokalisieren im UV-Licht mit 0,1 n Salzsäure eluiert und photometriert werden. Hydrolysate von Milz und Pankreas lassen sich analog behandeln, und zugesetzte Purine findet man in guter Ausbeute wieder.

E. Müller, Würzburg

Colorimetrische Bestimmung der Sialinsäuren. L. Svennerholm[2] hat die optimalen Bedingungen für die Bestimmung von *Sialinsäure*, $CH_2OH(CHOH)_3CHNH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOH$, *Acetylsialinsäure*, *N,O-Diacetylsialinsäure* und *N-Glykolylsialinsäure mit Orcin-Salzsäure* (Bials Reagens) studiert und kommt schließlich zu folgendem *Verfahren: Orcinreagens.* 0,2 g Orcin wird in 10 ml dest. Wasser gelöst, mit 80 ml konz. Salzsäure und 1 ml 0,1 m Eisen(III)-alaun oder 0,25 ml 0,1 m $CuSO_4$-Lösung versetzt und auf 100 ml mit dest. Wasser aufgefüllt. Das Reagens ist bei 0° C wenigstens 1 Woche haltbar. — *Arbeitsweise.* 2 ml des zu untersuchenden Materials, etwa 10—40 μg N-Acetylsialinsäure enthaltend, werden in 3 mit Glasstöpseln verschließbare Reagensgläser (18 × 200 mm) pipettiert. 2 ml Orcinreagens

[1] Bull. Soc. Chim. biol. **38**, 1499—1505 (1956). Fac. Méd. Pharmac., Marseille.
[2] Ark. Kemi **10**, 577—596 (1957).

werden zu zwei der Gläser gegeben, das dritte erhält 2 ml des orcinfreien Reagenses. Die Gläser werden im Ölbad 15 min lang auf 106° C erhitzt und dann in fließendem Wasser auf Zimmertemperatur abgekühlt. 5 ml Isoamylalkohol werden zugefügt, die Gläser heftig geschüttelt und dann 10 min in Eiswasser gestellt. Der Inhalt wird in Zentrifugengläsern 1 min bei 500—1000 U/min zentrifugiert, die Gläser werden dann bis zur Messung in Eiswasser zurückgestellt. Die Amylalkoholphasen werden in 50 mm-Mikroküvetten übergeführt, die Extinktionen bei 575 und 680 mμ gegen reinen Amylalkohol gemessen. Die Messungen müssen 1 Std nach Erhitzen abgeschlossen sein. Zur Berechnung dient die Formel:

$$\text{N-Acetylsialinsäure in mg/5 ml} = \frac{(E_s)_{575} - (E_s)_{680}}{(e_s)_{575} - (e_s)_{680}}$$

Dabei bedeutet E_s die Extinktion und $e_s = E_s/b \cdot c$ (b = Küvettendicke in cm und c = Konzentration in g/1000 ml). — Auf die Farbbildung haben viele Faktoren Einfluß. Die günstigste Salzsäurekonzentration liegt bei 5,75 n, die hier gewählte Orcinkonzentration liegt ebenfalls im günstigen Bereich. Kleine Fe^{3+}-Mengen sind notwendig, um die maximale Farbstärke zu erreichen. Von vielen anderen geprüften Kationen hat lediglich Cu^{2+} eine vergleichbare Wirkung. Bei den gewählten Temperaturbedingungen sind nur geringe Abweichungen in der Extinktion zu beobachten. Pentosen und zu einem geringeren Grade auch Hexosen geben ebenfalls eine Färbung mit dem Reagens. Fructose und Sorbose in Mengen unter 0,1 mg führen zu einer rotvioletten Färbung, die von der mit Sialinsäure erhaltenen nur spektrophotometrisch unterscheidbar ist. Da biologisches Material immer Kohlenhydrate enthält, ist es erforderlich, deren Extinktion zu kompensieren, und zwar dadurch, daß bei zwei Wellenlängen abgelesen wird. Die angegebene Berechnungsweise berücksichtigt diese Einflüsse. Die Standardabweichung wird mit ± 1,7% angegeben. N-Glykolylsialinsäure hat eine um 20% höhere Molarextinktion. L. Acker

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Zur Bestimmung von Farbstoffen in Nahrungsmitteln hat J. F. Williams[1] auf Grund der von J. R. A. Anderson, E. C. Martin und L. C. Lock[2] durchgeführten Arbeiten über die Elektrophorese von Speisefarben eine neue Methode entwickelt. Die Farbstoffe werden elektrophoretisch isoliert und mit Hilfe ihrer Absorptionsspektra nachgewiesen. — *Arbeitsweise.* 100 g der Probe (Biskuit, Jam, Creme usw.) werden unter ständigem Rühren mit 250 ml n-Butanol (gesättigt mit 2 m Salzsäure) 6 Std bei 45° C extrahiert. Anschließend wird filtriert und das Filtrat im Vakuum bei maximal 45° C eingedampft. Man sprüht den Eindampfrückstand (eine dunkle, trübe, harzige Flüssigkeit) auf einen Filtrierpapierstreifen (Whatman 3 MM; etwa 61 × 12,5 cm) und führt die Elektrophorese 4—6 Std bei 600 V und 10 mA in der von A. B. Foster[3] beschriebenen Apparatur unter Verwendung von alkalischer Pufferlösung (p_H 12) als Elektrolyt (1000 ml 0,05 m $Na_2B_4O_7$-Lösung + 1600 ml 0,1 n Natronlauge) durch. Das Elektropherogramm wird getrocknet[4], die erhaltenen Farbflecke werden ausgeschnitten und mit dest. Wasser eluiert. Die Eluate werden spektrophotometrisch untersucht. Eine Blindwertbestimmung wird entsprechend durchgeführt. Größere Farbstoffmengen können im Eluat auch papierchromatographisch[2] nachgewiesen werden. K. Machner

[1] Analyst **82**, 211 (1957). W. Arnott Pty. Ltd. Homebush, N.S.W. (Australien).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) 8, 530 (1953); vgl. diese Z. **142**, 53 (1954).

[3] Chem. and Ind., **1952**, 1050.

[4] Lederer, M.: Introduction to Paper Electrophoresis and Related Methods, p. 23, Elsevier Publishing Co., Amsterdam 1955.

Über den Nachweis und die Bestimmung von Thujon in ätherischen Ölen, Drogen und Drogenauszügen, sowie in Muskateller- und Wermutweinen und weinhaltigen Getränken berichtet P. H. Joppien[1]. Thujon wird als 2,4-Dinitrophenylhydrazon papierchromatographisch erfaßt und spektralphotometrisch bestimmt. Die Erfassungsgrenze beträgt 5 μg Thujon. — *Arbeitsweise. Bestimmung von Thujon bei Abwesenheit störender Aldehyde.* Die methanolische Lösung der ätherischen Öle mit einem Thujongehalt von 1—10 mg/10 ml wird mit 1 ml Dinitrophenylhydrazinreagens (10 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin werden auf dem Wasserbad unter Erwärmen in 120 ml 85%iger Phosphorsäure gelöst und nach dem Erkalten mit 96 vol-%igem Alkohol auf 200 ml aufgefüllt) versetzt und über Nacht stehengelassen. Nach Verdünnen mit Wasser wird erschöpfend mit Pentan extrahiert. Ein aliquoter Teil der Pentanlösung mit nicht mehr als 10—20 μg Thujon wird strichförmig auf Filterpapier (Schl. & Sch. 2043b) aufgetragen und unter Verwendung von Methanol als stationärer und Isooctan als beweglicher Phase über eine Laufstrecke von 10 cm aufsteigend entwickelt (sofern noch andere Terpenderivate vorliegen, wird absteigend entwickelt). Der deutliche gelbe Streifen mit einem R_f-Wert von annähernd 1 wird ausgeschnitten und mit warmem Äthylalkohol eluiert. Man füllt das Eluat im 25 ml-Meßkolben mit Alkohol zur Marke auf und bestimmt die Extinktion bei 360 mμ. Im Konzentrationsbereich von 1—3 μg Hydrazon in 1 ml folgt die Kurve dem Beerschen Gesetz. Zur Aufstellung der Eichkurve dient eine äthanolische Lösung, von der 1 ml 50 μg Thujon-2,4-dinitrophenylhydrazon enthält. — *Thujonbestimmung in Drogen und Drogenauszügen.* Drogen werden mit Petroläther extrahiert und wie ätherische Öle aufgearbeitet. Alkoholische Drogenauszüge werden mit Wasser auf 20 Vol-% verdünnt und destilliert. Das Destillat wird bei Gegenwart großer Mengen Aldehyde 1 Std bei 50—60° C mit schwach natronalkalischer ammoniakalischer Silbernitratlösung behandelt, der Überschuß an Silberionen mit Salzsäure gefällt, wobei ein Säureüberschuß nach Möglichkeit zu vermeiden ist. Das Filtrat wird mit Dinitrophenylhydrazinreagens versetzt und wie oben beschrieben weiterbehandelt. — *Bestimmung von Thujon in Wein und weinhaltigen Getränken.* 500 ml der Probe werden destilliert, das Destillat (200 ml) wird mit 20 ml 4%iger alkoholischer $AgNO_3$-Lösung, 5 ml 10%iger Ammoniaklösung und 2 ml 0,5 n Natronlauge 1 Std auf etwa 60° C erwärmt, der Überschuß an Silberionen mit Salzsäure gefällt, die Lösung filtriert, das Filtrat mit Wasser auf etwa 20 Vol-% Alkohol verdünnt und 5mal mit je 30 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit 40 ml Methanol und 2 ml Dinitrophenylhydrazinreagens versetzt, das Pentan verdampft, die Methanollösung über Nacht stehengelassen. Anschließend wird mit Wasser auf etwa 200 ml verdünnt und 3mal mit je 20 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand wiederholt mit Pentan geschüttelt, die Pentanlösung eingeengt und quantitativ als Streifen auf das Papier aufgetragen. Man entwickelt aufsteigend in der beschriebenen Weise über eine Laufstrecke von 15 cm, schneidet den Streifen vom R_f-Wert nahe an 1 heraus, eluiert das Phenylhydrazon mit Äthylalkohol und mißt die Extinktion der erhaltenen Lösung zwischen 350 und 370 mμ. Ein ausgeprägtes Absorptionsmaximum dicht oberhalb 361 mμ ist Beweis für die Anwesenheit von Thujon. Bei unscharfem Maximum muß absteigend chromatographiert werden. K. Machner

Die verschiedenen Methoden der Bestimmung von freien und gebundenen Aldehyden mit Hydrogensulfit in Branntweinen werden von J. F. Guymon und J. A. Nakagiri[2] kritisch besprochen. Das indirekte Verfahren, das auch amtlich ange-

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **104**, 393—401 (1956). Hyg. Inst., Hamburg.
[2] J. Assoc. off. agric. Chemists **40**, 561—575 (1957). Univ. Davis, Calif. (USA).

wandt wird, gibt genaue Werte nur, wenn der Acetaldehyd in freier Form vorliegt. Die direkte Hydrogensulfitmethode gestattet dagegen die Unterscheidung des freien und des gebundenen Aldehyds. Von großem Einfluß auf die Genauigkeit der Ergebnisse sind der p_H-Wert, der Alkoholgehalt und die Temperatur. Zur Hydrolysierung des Acetals dient eine salzsaure Kaliummetabisulfitlösung, während zur Sulfitbindung mit Acetaldehyd durch eine $Na_3PO_4 \cdot 12\ H_2O$-Lösung zum Neutralpunkt gepuffert wird. Will man den freien Aldehyd bestimmen, müssen diese beiden Lösungen gemischt angewandt werden. Um den Überschuß an Hydrogensulfit zu oxydieren, wird bei p_H 2 mit etwa 0,1 n Jodlösung auf blaßblau (Stärke) titriert. Das gebundene Hydrogensulfit wird mit alkalischer Borsäurelösung in Freiheit gesetzt und mit 0,05 n Jodlösung titriert. Eine ausführliche Arbeitsvorschrift ist angegeben. Sie schließt sich eng an die Arbeitsweise von P. Jaulmes und J. Dieuzède[1] an. B. Rossmann

Zur flammenphotometrischen Bestimmung von Magnesium, das als *Erkennungsmittel bestimmter Whiskysorten* zugesetzt sein kann, verwenden M. J. Pro und R. A. Nelson[2] das Beckman-Spektrophotometer Modell DU und die Knallgasflamme[3]. Dazu werden 25 ml Whisky in einer Platinschale vorsichtig verascht. Die abgekühlte Asche wird mit 2 ml konz. Salzsäure aufgenommen, zur Trockne verdampft, mit 5—6 ml Wasser 5 min auf dem Wasserbad erwärmt und dann mit wenig Wasser in ein 10 ml-Meßkölbchen übergeführt, das 1 ml Dextroselösung (2,5 g 100 ml) enthält und dann zur Marke aufgefüllt wird. Ferner wird eine Lösung bereitet, die 0,25% Dextrose und genau das 2,5fache der K- und Na-Konzentration der Whiskyprobe enthält. Weiter wird eine Lösung hergestellt, die 0,25% Dextrose, 3 ppm Mg und das 2,5fache der K- und Na-Konzentration der Whiskyprobe enthält. Die 3 Lösungen werden nach gegebener Vorschrift bei der Wellenlänge 382 mμ verbrannt. Der Mg-Gehalt im Whisky ergibt sich aus der Gleichung:

$$\text{Mg ppm} = 1{,}2\ (E_A - E_B)\ (E_C - E_B),$$

worin E_A die Emissionsintensität der Probe, E_B die Emissionsintensität der K-Na-Lösung und E_C die der Mg-Standardlösung bedeuten. Störende Einflüsse von Phosphat, Sulfat, Al, B, Ce, Cr, In, Se werden durch den Dextrosezusatz verhindert. Bis zu 4 ppm Fe stören nicht. Ebensowenig stören 1 ppm Ba, Cd, Ca, Cs, Co, Cu, Au, Li, Mn, Mo, Nd, Ni, Pt, Pr, Rb, Sm, Sr, Tl, Th, W, V, Zn, Zr, auch wenn mehrere dieser Elemente gleichzeitig vorhanden sind. B. Rossmann

Zur Mikrobestimmung von Quecksilber in Äpfeln haben D. C. Abbott und E. I. Johnson[4] das von A. K. Klein[5] zur Bestimmung von Quecksilberrückständen in Nahrungsmitteln angegebene Verfahren entsprechend umgearbeitet. — *Ausführung.* 50 g der in kleine Würfel geschnittenen Probe werden in einem 500 ml-Rundkolben mit 0,1 g Selenpulver gut gemischt. [Der Kolben ist mit 2 Aufsätzen versehen, an die ein 50 ml Tropftrichter und ein Luftkühler (Länge 25 cm, innerer ⌀ 25 mm) angeschlossen sind. An den Luftkühler schließt außerdem noch ein Wasserkühler an]. Man gibt einige Glasperlen zu, setzt die Apparatur zusammen, schaltet die Wasserkühlung ein, läßt innerhalb 10 min 20 ml eines Gemisches aus konz. Schwefelsäure und konz. Salpetersäure (3:1) zufließen, erhitzt vorsichtig, bis das Schäumen nachläßt, gibt tropfenweise noch mehr konz. Salpetersäure hinzu, um ein Verkohlen

[1] Ann. Falsificat. Fraudes **47**, 9 (1954); vgl. diese Z. **145**, 123 (1955).

[2] J. Assoc. off. agric. Chemists **40**, 575—582 (1957). Alcohol and Tobacco Tax Div. Lab., Int. Rev. Serv., Washington (USA).

[3] Siehe auch M. J. Pro u. Mitarb.; vgl. diese Z. **157**, 285, 286 (1957); **159**, 309 (1958) und dort angegebene weitere Literatur.

[4] Analyst **82**, 206—208 (1957). Government Lab., London (England).

[5] J. Assoc. off. agric. Chemists **35**, 537 (1952).

der organischen Substanz zu verhindern, erhitzt das Reaktionsgemisch 3 Std unter Rückfluß, kühlt ab, läßt 10 ml Perhydrol zutropfen und erhitzt erneut 30 min unter Rückfluß. Anschließend werden die Kühler mit 50 ml Wasser gespült. Man läßt abkühlen, filtriert (Whatman Nr. 541) (es kann auch zentrifugiert werden), verdünnt mit Wasser auf 250 ml, titriert 1 ml der erhaltenen Lösung mit 0,1 n Natronlauge und gibt zum Filtrat dann so viel konz. Ammoniak, bis es noch 1 n sauer ist. Das Filtrat wird in einem 500 ml-Scheidetrichter mit 5 ml 20%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung und 10 ml einer Lösung von 4 mg Dithizon in 1 l Chloroform versetzt und 1 min kräftig geschüttelt. (Man reinigt das Chloroform nach einer bereits früher angegebenen Methode[1], destilliert anschließend und gibt zum Destillat je Liter 10 ml absoluten Äthylalkohol. Die Hydroxylaminhydrochloridlösung wird mit einer verdünnten Lösung von Dithizon in Chloroform so lange extrahiert, bis die Chloroformschicht grün bleibt. Das überschüssige Dithizon wird mit Chloroform ausgeschüttelt). Man läßt die organische Schicht in einen zweiten Scheidetrichter ab und extrahiert die wäßrige Phase noch 2mal mit je 5 ml Dithizonlösung. Die vereinigten Chloroformextrakte werden mit 25 ml 0,1 n Salzsäure und 5 ml der Hydroxylaminhydrochloridlösung versetzt, kräftig geschüttelt und anschließend in einen dritten Scheidetrichter abgelassen. Man wäscht die wäßrige Phase mit 2—3 ml Chloroform, gibt zur organischen Schicht 50 ml 0,1 n Salzsäure und 2 ml frisch bereitete 1,5%ige $Na_2S_2O_3$-Lösung, schüttelt 1 min und läßt das Chloroform ablaufen. Die wäßrige Schicht wird mit 2—3 ml Chloroform gewaschen, danach mit 3—5 ml 5%iger quecksilberfreier NaOCl-Lösung 1 min geschüttelt, anschließend mit 5 ml Hydroxylaminhydrochloridlösung versetzt und erneut 1 min geschüttelt. Man läßt das Chlor verdampfen, schüttelt, extrahiert 2 mal mit je 2—3 ml Chloroform, verwirft die Chloroformextrakte, gibt 3 ml 30%ige Essigsäure und 10 ml Dithizonlösung zu, schüttelt, läßt die erhaltene Farbsalzlösung über Baumwolle abfließen und mißt ihre Extinktion unter Verwendung von 4 cm Küvetten bei 490 mμ. Vergleichslösung ist Chlorofrom. Zum Aufstellen der Eichkurve werden geeignete Verdünnungen einer $HgCl_2$-Lösung mit 50 ml 0,1 n Salzsäure, 5 ml 20%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung und 3 ml 30%iger Essigsäure versetzt und mit 10 ml Dithizonlösung wie oben angegeben extrahiert. Im Bereich von 0—5 μg Quecksilber folgt die Kurve dem Beerschen Gesetz. Ein Blindversuch wird entsprechend durchgeführt. Die Beleganalysen zeigen gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten. K. Machner

Über die Methode von M. Matweef[2] zum Nachweis von Weichweizenmehlen in Grießen und Teigwaren berichtet R. Alliot[3], da nach franz. Gesetz zu Grießen und Teigwaren nur Hartweizen verarbeitet werden darf. Die Methode von Matweef beruht darauf, daß sich in einem Acetonauszug aus Weichweizen bei — 5° C ein Sterin abscheidet, das im Hartweizen nicht vorhanden sein soll. Alliot verbessert die Methode durch colorimetrische Bestimmung der Sterine mittels der Reaktion nach Liebermann-Burchard, indem er nicht die Grünfärbung, die nicht haltbar ist, sondern die Braunfärbung nach 24 Std mißt. So kann er nachweisen, daß in einigen Hartweizenproben Weichweizenanteile zwischen 4 und 19% vorhanden sind. Werden aus diesen Getreiden Grieße gewonnen, so können die Weichweizenanteile noch wesentlich höher liegen. Daraus wird auf eine ungleichmäßige Verteilung der Sterine in den einzelnen Kornschichten geschlossen. In der Diskussion wird darauf hingewiesen, daß die gefällten Sterine nicht einheitlich seien und daß

[1] Analyt. Methods Committee: Analyst **79**, 397 (1954); vgl. diese Z. **145**, 112 (1955).

[2] C. R. hebd. Séances Acad. Agric. France **39**, Nr. 16 (1952).

[3] Ann. Falsificat. Fraudes **50**, 116—124 (1957). Lab. Central Répression des fraudes, Paris (Frankreich).

die Digitoninmethode wesentlich bessere Ergebnisse liefere als die Reaktion nach LIEBERMANN, allerdings müßten die nicht gefällten Sterinester erst verseift werden.

B. ROSSMANN

Zur qualitativen Charakterisierung der niedermolekularen Stickstoffbestandteile der Milch haben R. SCHOBER, W. CHRIST und W. NICLAUS[1] die Hochspannungsionophorese verwendet und folgende *Arbeitsweise* angegeben. 100 ml Milch werden mit 200 ml Wasser verdünnt und mit 50%iger Trichloressigsäurelösung auf eine Endkonzentration von 10% TCE gebracht. Nach dem Absetzen in der Kälte werden die gefällten Proteine abfiltriert und dreimal mit 10 ml 2%iger Trichloressigsäurelösung gewaschen. Die Filtrate werden so lange mit Äther geschüttelt, bis der p_H-Wert 5 erreicht ist; der Äther wird abgeblasen. Die so erhaltene Aminosäure- und Peptidfraktion wird durch Austauschchromatographie an Dowex 50 (400 Maschen 8% Vernetzung) gereinigt. Hierzu wird das Harz ausgiebig mit 4 n Salzsäure, dest. Wasser, 2 n Natronlauge, 1 n Natronlauge (im Dampfbad), dest. Wasser und 1 n Salzsäure behandelt und zuletzt so lange gewaschen bis das Filtrat den p_H-Wert 5 hat. Es wird an 40 cm langer Säule von 25 mm Durchmesser gearbeitet. Eine etwa 40 mg Gesamtstickstoff (KJELDAHL) enthaltende Menge der Lösung wird aufgegeben und mit 8—10 Tropfen je Minute chromatographiert. Mit etwa 600 ml Wasser muß gewaschen werden, damit das Filtrat schließlich frei von Milchzucker ist. Dann wird mit 4 n Ammoniaklösung eluiert bis die Ninhydrinreaktion negativ bleibt. Das Eluat wird im Vakuum bei 40° C eingedampft und anschließend lyophilisiert. Nun werden Aminosäuren und Peptide nach dem Prinzip von H. MICHL[2] durch Hochspannungsionophorese nach F. TURBA, H. PELZER und H. SCHUSTER[3] getrennt in Essigsäure-Pyridin-Wassergemisch von p_H 6,05 während 70 min bei 80 mA (133 V/cm für 30×60 cm große Streifen Schl. & Sch. 2043 b). Es wird 1 mg/cm als Strich aufgetragen. Die Identifizierung erfolgt durch Besprühen mit Ninhydrin, speziell für *Prolin* und *Oxyprolin* mit Isatin, für *Tyrosin* mit Nitroso-β-Naphtol, für *Tryptophan* mit Dimethylaminobenzaldehyd, für *Arginin* mit Sakaguchi-Reagens, für *Diazoniumsalze* mit Sulfanilsäurereagens. Es werden auch β-Naphthochinonsulfonat, die Chlor-Benzidinreaktion und die Nitroprussidreaktion als Sprühreaktionen verwertet. Sämtliche Rezepte sind angegeben. Milch und Sterilmilch liefern sehr ähnliche, Yoghurt ein stark differenziertes Pherogramm. Die Bedeutung der niedermolekularen Stickstoffverbindungen für das Wachstum von Bakterien und für die Synthese der Milchproteine wird diskutiert.

K. CRUSE

Für die titrimetrische Bestimmung der Milchsäure in mit Formalin konservierter Milch kann, wie I. SAENZ LASCANO RUIZ und Y. PRAT[4] feststellen, nicht Phenolphthalein als Indicator verwendet werden, da durch die Blockierung der Aminogruppen verschiedener Protein-Aminosäuren durch Formaldehyd deren Carboxylgruppen derart stark dissoziieren, daß sie den Umschlagspunkt des Phenolphthaleins beeinflussen. Als geeignet für die alkalimetrische Bestimmung der Milchsäure unter den genannten Verhältnissen erweisen sich dagegen Chlorphenolrot (p_H 4,6—6,8) oder Bromkresolpurpur (p_H 5,2—6,8), wenn von diesen Indicatoren höhere Konzentrationen, nämlich 10 Tropfen einer 0,1%igen Lösung, der zu titrierenden Flüssigkeit zugesetzt werden. Die dann erhaltenen Werte stimmen mit den durch potentiometrische Titration ermittelten Resultaten gut überein.

K. SÖLLNER

[1] Milchwissenschaft **12**, 55—58 (1957). Staatl. Milchwirtsch. Lehr- u. Forschungsanstalt Wangen/Allgäu.

[2] Mh. Chem. **82**, 489 (1951).

[3] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **296**, 97 (1954); vgl. diese Z. **148**, 77 (1955/56).

[4] Ann. Falsificat. Fraudes **50**, 101—107 (1957). Lab. Municipal, Paris (Frankreich).

Bestimmung der Halbmikrobuttersäurezahl. H. Hadorn und H. Suter[1] haben verschiedene Faktoren, die bei der Bestimmung der Halbmikrobuttersäurezahl nach J. Grossfeld[2] bewußt oder unbewußt variiert werden können, im Hinblick auf den Einfluß auf die Ergebnisse untersucht. Die Buttersäurezahl gibt an, wieviel ml 0,1 n Alkalilauge zur Neutralisation der aus 5 g Fett erhaltenen, in mit Kaliumsulfat und Caprylsäure gesättigter schwefelsaurer Lösung löslichen, flüchtigen Fettsäuren erforderlich sind. Sie wird beeinflußt von der Höhe der Einwaage, der Art der Verseifung und der Temperatur, bei welcher die Seife zersetzt wird, nicht jedoch von der zur Verseifung angewandten Menge Kalilauge und der Geschwindigkeit der Zersetzung der Seife. Die angegebene Arbeitsvorschrift stimmt im wesentlichen mit der Methode nach Grossfeld überein. – *Alkohol. Kalilauge.* Man vermischt 40 ml Kalilauge der Dichte 1,5 mit 40 ml Wasser und füllt das Gemisch mit 95—96%igem Alkohol auf 1 l auf. 5 ml der Lauge sollen 25—27 ml 0,1 n Salzsäure gegen Phenolphthalein verbrauchen. – *Kokos-Seifenlösung.* 50 g Kokosnußfett werden mit 50 g Glycerin, 15 g KOH und 20 ml Wasser verseift. Nach dem Abkühlen wird auf 500 ml verdünnt. – *Ausführung.* 500—520 mg Fett werden mit 5 ml alkohol. Kalilauge versetzt und mit einem Steigrohr auf dem siedenden Wasserbad verseift. Wenn die Lösung vollständig klar erscheint, läßt man noch 3—5 min leicht sieden. Dann wird 1 ml Glycerin (D 1,23) zugeführt und ohne Steigrohr auf dem Wasserbad gekocht, bis der Alkohol größtenteils verdampft ist. Die letzten Alkoholreste werden im Trockenschrank bei 100—105° C entfernt. Danach gibt man 15 ml einer bei 20° C gesättigten wäßrigen Kaliumsulfatlösung (etwa 10%ig, D 1,08) zu und schüttelt die Flüssigkeit zum Homogenisieren. Seifen, die sich schwer darin auflösen, werden nochmals im Trockenschrank erwärmt. Die homogene Lösung wird auf Zimmertemperatur abgekühlt und anschließend 10 min in ein Wasserbad von 20° C gebracht. Dann gibt man der Reihe nach unter Umschütteln 0,5 ml Schwefelsäure (aus 1 Vol. konz. Schwefelsäure und 3 Vol. H_2O), 1 ml Kokos-Seifenlösung und 0,1 g gereinigte Kieselgur hinzu und stellt das Kölbchen nochmals 5 min in das Wasserbad von 20° C. Dann wird umgeschüttelt und durch ein trockenes Faltenfilter in das Röhrchen von Beckel filtriert, bis das Filtrat die Marke 12,5 ml erreicht hat. Das Filtrat wird in ein Kölbchen gegossen, mit 5 ml Wasser nachgespült und destilliert. Das Destillat (11 ml) wird mit 0,01 n Natronlauge gegen Phenolphthalein titriert. Der Blindversuch wird mit 500 mg Kakaofett angesetzt. Die Halbmikrobuttersäurezahl wird berechnet nach: HBsZ = (a – b) · 1,4 · 500 E (a = ml 0,1 n Natronlauge im Hauptversuch, b = ml 0,1 n Natronlauge im Blindversuch, E = Einwaage). Die relative Streuung beträgt bei Butterfett 2—3% vom Resultat.

Eva Neuhaus

Die chromatographische Bestimmung von Aminosäuren in Fischmehl beschreiben N. Pérez S. und A. M. Gundlach M.[3]. Die Probe wird nach der Mikrotechnik von Zaiss[4] hydrolisiert. Den N-Gehalt bestimmt man nach Kjeldahl (Mikromethode) in der trockenen, entfetteten Substanz. Das Hydrolysat wird in verschiedenen Verdünnungen auf Schl. & Sch.-Papier 595 und mit Butanol-Essigsäure-Wasser und Pyridin-Wasser bei Zimmertemperatur 14—20 Std lang chromatographiert. Dann besprüht man mit Ninhydrin. Zur halbquantitativen Auswertung wird die optische Dichte der Chromatogramme in einem Densitometer bestimmt und die Verteilung graphisch dargestellt. Der Bereich unterhalb der Kurven

[1] Mitt. Gebiete Lebensmitteluntersuch. Hyg. (Bern) **48**, 30—39 (1957). Lab. VSK, Basel.

[2] Handbuch der Lebensmittelchemie 4. Bd. 87 (1939); Z. Unters. Lebensmittel **64**, 433 (1932); **70**, 459 (1935); **76**, 340 (1938); vgl. diese Z. **108**, 295 (1937); **118**, 173 (1939/40).

[3] Arch. venezolanos Nutric. **7**, 31—36 (1956). Univ. de Chile.

[4] S. Zitat in Cramer „Papierchromatographie". Verlag Chemie, 2. Auflage 1953.

wird planimetriert, und zwar werden sowohl der Gesamtbereich als auch die Partialwerte unter den einzelnen Maxima ausgemessen, die einzelnen Aminosäuren bzw. Aminosäuregruppen entsprechen. Nach dieser Methode werden in 6 verschiedenen Fischmehltypen folgende Aminosäuren bestimmt: *Cystin, Arginin-Lysin-Histidin, Serin, Glycin-Asparaginsäure, Threonin-Glutaminsäure, Alanin, Thyrosin, Methionin-Phenylalanin-Valin, Leucin-Isoleucin.* Gegenüber mikrobiologischen und chemischen Methoden ergeben sich für Tryptophan und Arginin stark abweichende Werte. IRMGARD PFITZER

Bei der Bestimmung der Sorbinsäure in biologischen Lösungen versagt die physikalische Methode über das Absorptionsspektrum. W. DIEMAIR, K. FRANZEN und A. SIEGLITZ[1] bestimmen in solchen Fällen die Sorbinsäure mit Hilfe der *Farbreaktion mit Methylmercaptobenzthiazol-p-äthyltoluolsulfonat. — Ausführung.* Die zu untersuchende sorbinsäurehaltige wäßrige Lösung wird mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, der Äther abgedampft, der Rückstand im Exsiccator getrocknet und anschließend in 5 ml Essigsäureanhydrid gelöst. 1 ml dieser Lösung wird im Reagensglas mit 30 mg Methylmercaptobenzthiazol-p-äthyltoluolsulfonat und 50 mg wasserfreiem Natriumacetat versetzt und unter Rühren 15 min auf 135°C erhitzt. Die Reaktionslösung wird mit 10 ml Methanol verdünnt und nach Erkalten im Spektralphotometer bei 652 mμ gemessen. Die günstigste Schichtdicke beträgt 0,25 cm. Mit Hilfe der Eichkurve lassen sich auf diese Weise Sorbinsäuremengen von 0,1—1,2 mg quantitativ bestimmen. EVA NEUHAUS

Vitamine. P. ZUMAN[2] berichtet zusammenfassend über die *polarographische Bestimmung der Vitamine.* Neben einer Aufzählung der Verfahren zur Bestimmung von *Provitamin A (Carotin), Vitamin B_1 (Thiamin, Aneurin), Vitamin B_2 (Lactoflavin, Riboflavin), Folsäure, Vitamin B_{12} (Cobalamin), Pantothensäure, Pyridoxin, Nicotinsäure, Nicotinsäureamid, Tocopherol, Vitamin K_3, Menandiol (löslich), Vitamin K_5 und Vitamin C (Ascorbinsäure)* wird ausführlicher am Beispiel der polarographischen Bestimmung der Ascorbinsäure auf Bedingungen zur Erzielung einwandfreier Analysen von pharmazeutischem Material (Tabletten, Injektionslösungen u. a.) und von Pflanzenmaterial (Obst, Gemüse, Früchte) nach direkten und indirekten Methoden eingegangen.

Zur polarographischen Bestimmung von Riboflavin und Thiamin in Lebensmitteln verwenden M. SPANYÁR, M. KISZEL und E. KEVEI[3] zur Isolierung und Anreicherung der Substanzen aus dem eiweißfreien Extrakt eine Adsorption und anschließende Eluierung aus dem abfiltrierten Adsorbens. Riboflavin wird aus salzsaurer Lösung mit Bleicherde („Terrakémia" mit Essigsäure und Kaliumchlorid aktiviert und mit heißem Wasser gewaschen) adsorbiert und mit 80%igem warmem Aceton eluiert. Thiamin wird an Tierkohle adsorbiert und mit 0,2 n Salzsäure und mit 25%igem Äthanol eluiert. Allerdings muß in diesem Fall stets ein 10%iger Verlust in Rechnung gestellt werden. Konzentrationen von 4—20 μg/ml werden auf diese Weise erzielt. Zur Polarographie der Lösungen wird butylnaphthylsulfonsaures Ammonium als Emulgator empfohlen. Riboflavin wird in Phosphatpufferlösung (p_H 7,5), Thiamin in Acetatpufferlösung (p_H 6,2) (beide mit Kaliumchlorid als Leitsalz) analysiert, nachdem Sauerstoff entfernt ist. Die Halbstufenpotentiale liegen bei — 0,57 V für Riboflavin, bei — 1,34 V für Thiamin. Die Stufenhöhe wird nach der Formel $g = a\,(h_2 - h_1)/h_1$ ausgewertet, das heißt die

[1] Naturwissenschaften **44**, 180—181 (1957). Univ. Frankfurt a. M.

[2] Acta chim. Acad. Sci. hung. **9**, 279—294 (1956). Akad. Wiss., Prag (ČSR).

[3] Acta chim. Acad. Sci. hung. **9**, 295—300 (1956). Forsch. Inst. f. Konserven-, Fleisch- u. Kälteindustrie, Budapest (Ungarn).

Menge des gesuchten Stoffes (g) wird aus der Stufenhöhe h_2 nach Zugabe einer Standardmenge a und der Stufenhöhe h_1 im Polarogramm dieser Standardmenge ermittelt.

R. Pleticha[1] hat in Ergänzung zu früheren Versuchen zur *Chromatographie von Thiaminpräparaten*[2] die unzureichende Spezifität der Jansenschen Thiaminbestimmung[3] in *Arzneimitteln* diskutiert und durch neue Chromatogramme belegt. An Chromatogrammen von reinstem Thiochrom [absteigend mit n-Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5) auf Whatmann-Papier Nr. 1 bei ph 2,5 entwickelt] werden 5 im Ultraviolett blau fluorescierende Zonen mit deutlich verschiedenen R_f-Werten, an Chromatogrammen von Thiaminpräparaten (Injektionsampulleninhalt) nach Oxydation mit alkalischer Kaliumcyanoferrat(III)-lösung aber nur 4 Zonen beobachtet. Von diesen fluorescieren 3 direkt blau, die vierte (langsamste Zone) aber erst nach Besprühen mit alkalischer Kaliumcyanoferrat(III)-lösung. Sie stellt offenbar einen weiteren neuen Stoff dar. Wird die durch Chromatographie getrennte Thiaminzone ausgeschnitten, mit 0,5%iger Kalilauge eluiert, die Lösung mit Stickstoff von gelöstem Sauerstoff befreit und unter Stickstoff die Entfärbung der Lösung abgewartet, so kann der Thiamingehalt einwandfrei polarographisch an der anodischen Stufe bestimmt und ein vollkommen spezifischer Nachweis geführt werden.

K. Cruse

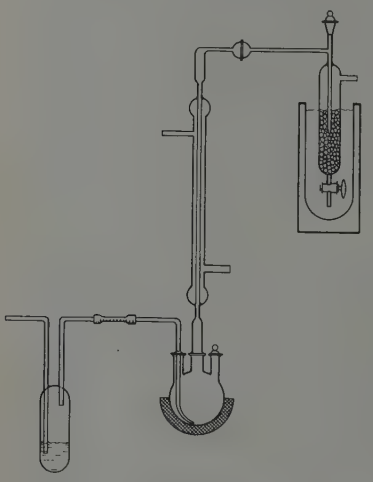


Abb. 1. Apparatur zur Destillation von Äthylenoxyd bei der Bestimmung in Gewürzen nach Critchfield u. Johnson

Zur colorimetrischen Bestimmung von Äthylenoxyd in Gewürzen (z. B. in *Muskatnuß* und *Paprika*) haben F. E. Critchfield und J. B. Johnson[4] das von J. C. Speck jr. und A. A. Forist[5] zur Bestimmung von Äthylenglykol angegebene Verfahren umgearbeitet. Äthylenoxyd hydrolysiert in mineralsaurer Lösung bei erhöhter Temperatur (Dampfbad) unter Bildung von Äthylenglykol, das mit Natriumperjodat zu Formaldehyd umgesetzt und photometrisch bestimmt wird. Bei Gegenwart störender Substanzen (z. B. Verbindungen, die ebenfalls mit Perjodat unter Bildung von Formaldehyd reagieren) wird das Äthylenoxyd durch Destillation im Luftstrom aus der Probe abgetrennt. Bei dieser Destillation treten infolge vorzeitiger Hydrolyse etwa 14% betragende Verluste an Äthylenoxyd auf. Die Fehler entfallen,

[1] Pharmazie **12**, 219—223 (1957). Acad. landw. Wiss., Prag-Ruzyně (ČSR).

[2] Pleticha, R.: Pharmazie **9**, 734 (1954); vgl. diese Z. **147**, 295 (1955).

[3] Jansen, B. C. D.: Recueil. Trav. chim. Pays-Bas **55**, 1046 (1936). vgl. diese Z. **149**, 385 (1956).

[4] Analyt. Chemistry **29**, 797—800 (1957). Union Carbide and Carbon Corp., South Charleston, W. Va. (USA).

[5] Analyt. Chemistry **26**, 1942 (1954); vgl. diese Z. **148**, 301 (1955/56).

wenn die Eichkurve unter den gleichen Bedingungen aufgestellt wird. — *Arbeitsweise.* Zur Destillation wird die in Abb. 1 gezeigte Apparatur verwendet. Das Äthylenoxyd wird in einer Vorlage aufgefangen, die mit Glasperlen beschickt ist und 20 ml auf unter 5° C gekühltes Wasser enthält. Die Vorlage taucht in ein mit Eiswasser gefülltes Dewargefäß. Zur Absorption etwa in der Laboratoriumsluft vorhandener störender Aldehyde wird vor den Destillationskolben eine Waschflasche geschaltet, die je 25 ml 0,5 n wäßrige Lösungen von Hydroxylaminhydrochlorid und Triäthanolamin enthält. Sämtliche Schliffverbindungen werden ausschließlich mit Silicongrease gefettet. Die Gewürzprobe mit einem Äthylenoxydgehalt nicht über 0,7 mg wird in den Destillationskolben eingebracht, mit 200 ml Wasser versetzt und 30 min unter Rückfluß erhitzt. Dabei wird ein gleichmäßiger Luftstrom mit einer Fließgeschwindigkeit von genau 10 ml/min (Blasenzähler) durch die Apparatur gesaugt. Anschließend wird die Vorlage in einen druckresistenten Kolben entleert. Mit möglichst wenig dest. Wasser wird 3 mal nachgespült. Die erhaltene Lösung wird mit 1,0 ml 0,5 n Schwefelsäure versetzt und 60 min bei 98 ± 2° C (Dampfbad) erhitzt (der Kolben wird mit einem Gummistopfen verschlossen, der mit einer Polyäthylenschicht geschützt ist). Man läßt die Lösung auf Raumtemperatur abkühlen, spült mit Wasser in einen 100 ml-Meßkolben über, gibt nacheinander 1,0 ml 0,5 n Natronlauge und 2,0 ml 0,1 n $NaJO_4$-Lösung zu (nach jeder Reagenszugabe wird gut gemischt), läßt das Reaktionsgemisch 15 min bei Raumtemperatur stehen, fügt anschließend noch 2,0 ml einer wöchentlich frisch bereiteten 5,5%igen Na_2SO_3-Lösung hinzu und füllt mit Wasser zur Marke auf. Ein aliquoter Teil (10 ml) der erhaltenen Lösung wird in einem 100 ml-Meßzylinder mit etwa 50 mg Natriumchromotropat (Na-1,8-Dihydroxynaphthol-3,6-disulfonat) versetzt und mit konz. Schwefelsäure auf 50,0 ml verdünnt. Man leitet etwa 10 min einen kräftigen Stickstoffstrom durch die Lösung, kühlt auf Raumtemperatur ab und mißt die Extinktion der erhaltenen Farbsalzlösung unter Verwendung von 1 cm-Küvetten bei 570 mμ. Eine Blindwertbestimmung wird entsprechend (aber ohne Destillation) durchgeführt. An Hand einer Eichkurve wird ausgewertet. Zum Aufstellen der Eichkurve wird eine Stammlösung angesetzt, die 0,15 mg Äthylenoxyd/ml enthält. Geeignete Volumina dieser Lösung (1, 3 und 5 ml) werden in der beschriebenen Weise analysiert. Die Eichkurve folgt dem Beerschen Gesetz. Beleganalysen zeigen gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten.

K. Machner

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Die spektralphotometrische Spurenbestimmung von Zink in Cadmium, Magnesium, Seltenerdmetallen, Beryllium, Eisen, Yttrium und Alkalimetallen ist nach Angaben von Ch. V. Banks und R. E. Bisque[1] mit α, β, γ, δ-*Tetraphenylporphin* ($TPPH_2$) möglich, dessen Zinkkomplex (ZnTPP), in Eisessig gelöst, bei 551 mμ ein Absorptionsmaximum mit einer Molarextinktion von etwa 14000 hat. Dieser Wert hängt sehr von der Art und Konzentration der Lösungsgenossen ab. Bei Komplexbildung von Zinkperchlorat mit $3{,}5 \cdot 10^{-5}$ m Lösungen von $TPPH_2$ in Eisessig werden z. B. viel kleinere Extinktionen gefunden als bei Komplexbildung mit Zinkacetat; jedoch ist das Beersche Gesetz in beiden Fällen bis zu Konzentrationen von etwa 2 μg Zn/ml erfüllt. Die an Komplexlösungen mit gleichbleibendem Zinkgehalt gemessene Extinktion durchläuft bei Zusatz wachsender Mengen Natriumacetat oder Cadmiumacetat ein Maximum. Bei Zusatz von Magnesiumacetat bleibt sie zunächst konstant, fällt aber bei höheren Mg-Gehalten ($C_{Mg} > 10^{-4}$ Mol/l) rasch ab.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 522—526 (1957). Iowa State College, Ames, Iowa (USA).

Kupfer(II)-ionen stören infolge Komplexbildung mit $TPPH_2$ ($\lambda_{max} = 538$ mμ), Nickel(II), Kobalt(II) und Eisen(II) stören wegen ihrer Eigenfarbe in Eisessig. Alle diese Störeinflüsse lassen sich durch geeignete Formulierung der Meßvorschrift eliminieren oder durch Korrekturen berücksichtigen (Cu). Insbesondere lassen sie sich zur indirekten Bestimmung anderer Metalle (Na) ausnutzen. Für die Zinkbestimmung geben die Verff. folgende *Arbeitsvorschriften* an: *a) In Eisessig lösliche Proben* (Alkalimetalle, Magnesium, Seltenerdmetalle). Man löst die Probe in Eisessig zu genau 100 ml, entnimmt einen aliquoten Anteil, dessen Gehalt an dem jeweiligen Hauptbestandteil (Alkalien, Mg oder S.E.) genau dem bei der Aufstellung der Eichkurve benutzten Wert entspricht, gibt die durch die Eichung vorgeschriebene Menge Reagenslösung ($3{,}5 \cdot 10^{-5}$ m $TPPH_2$/l Eisessig) hinzu, füllt mit Eisessig zur Marke auf und photometriert nach 1 Std bei 551 mμ gegen Eisessig. Die Eichkurve gewinnt man durch Messungen an Lösungen mit gleichbleibenden Konzentrationen an Grundelement und Reagens und wachsenden Zinkgehalten. Der Metallgehalt der Lösungen soll 0,01 Mol/l nicht übersteigen. *b) In Ameisensäure lösliche Substanzen* (Beryllium, Eisen, Yttrium). Man löst die Probe in heißer, verdünnter Ameisensäure, verdünnt auf 100 ml und entnimmt einen aliquoten Anteil, dessen Metallgehalt nach Verdünnung auf 25 ml einer Konzentration von etwa 10^{-3} Mol/l entsprechen soll. Größere Ameisensäurekonzentrationen als $5 \cdot 10^{-2}$ m beeinflussen die Meßwerte merklich. Man dampft vorsichtig zur Trockne, nimmt mit Eisessig auf, gibt 5 ml Reagenslösung hinzu, verdünnt mit Eisessig auf 25 ml und photometriert nach 1 Std bei 551 mμ. Zur Eichung benutzt man die reinen Grundmetalle, deren Lösungen definierte Mengen Zink zugesetzt werden. — In ähnlicher Weise läßt sich Zink auch in solchen Metallen bestimmen, deren Oxyde (durch Glühen aus den Nitraten erhalten) in Eisessig löslich sind, z. B. in Cadmium.

H. Hartkamp

Zur spektrophotometrischen Bestimmung von Kupfer in Titan ziehen A. J. Frank, A. B. Goulston und A. A. Deacutis[1] die Alkoholextraktion des Kupfer(I)-neocuproinkomplexes[2] heran. Von den üblichen Legierungsmetallen stört lediglich Chrom, welches die Farbausbildung des Kupferkomplexes vermindert. Durch vorheriges Verflüchtigen als Chromylchlorid läßt sich diese Störung leicht ausschalten. Bei einer Einwaage von 0,5 g lassen sich Kupfergehalte von 0,005—0,40% mit einer Genauigkeit von 4% bestimmen. Durch Abänderung der Probemengen kann der Meßbereich auf 0,0001—1% Kupfer erweitert werden. — *Arbeitsweise.* Eine geeignete Probemenge – meist 0,5 g — wird in einem 600 ml-Becherglas mit einem Gemisch von 80 ml Wasser, 20 ml Schwefelsäure und 5 ml Fluoborsäure 30 min bis kurz vor den Siedepunkt erhitzt. Nach dem Auflösen der Probe tropft man Salpetersäure bis zur Zerstörung der dunkelgrünen Farbe zu, versetzt mit einigen Tropfen im Überschuß, erwärmt gelinde bis zur vollständigen Lösung und dampft mit 10 ml Perchlorsäure bis zum Auftreten von Perchlorsäuredämpfen ab. Durch tropfenweise Zugabe von Salzsäure verflüchtigt man vorhandenes Chrom als Chromylchlorid und entschließlich bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen ein. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur versetzt man mit 50 ml Wasser, erwärmt zur Lösung der Salze und filtriert (Whatman 42) in einen 100 ml-Meßkolben. Nach Auswaschen des Filters mit dest. Wasser füllt man mit Wasser zur Marke auf. Einen aliquoten Teil von 25 ml versetzt man mit 10 ml einer Mischung, die 50 g Hydroxylaminhydrochlorid und 300 g krist. Natriumcitrat in 1000 ml enthält. Durch tropfenweise Zugabe von Ammoniak stellt man elektrometrisch oder mit Hilfe von p_H-Papier

[1] Analyt. Chemistry **29**, 750—754 (1957). Arsenal Labs., Watertown, Mass. (USA).

[2] Vgl. u. a. A. R. Gahler, Analyt. Chemistry **26**, 577 (1954); vgl. diese Z. **144**, 146 (1955); R. H. A. Crawley, Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 373 (1955); vgl. diese Z. **154**, 193 (1957).

auf p_H 4—6 ein und versetzt in einem Scheidetrichter mit 10 ml 0,2%iger äthanolischer Lösung von Neocuproin (2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin). Man schüttelt 30 sec mit 10 ml Chloroform, läßt die organische Schicht in einen 25 ml-Meßkolben, der 2—3 ml abs. Äthanol enthält, ab und wiederholt die Extraktion der wäßrigen Phase 2 mal mit 3 bzw. 2 ml Chloroform. Die vereinigten Chloroformextrakte werden im Meßkolben mit abs. Äthanol bis zur Marke verdünnt. Man photometriert bei 452 mμ gegen eine entsprechend hergestellte Kompensationslösung und wertet mit einer Titanlösung bekannten Kupfergehaltes aus. Das Beersche Gesetz ist erfüllt.

H. Garschagen

Eisen, Stahl. *Zur schnellen spektrophotometrischen Bestimmung von Kupfer in Eisen, Stahl und Eisenlegierungen* verwendet C. U. Wetlesen[1] die von C. U. Wetlesen und G. Gran[2] beschriebene Farbreaktion mit *Bis-cyclohexanonoxalyldihydrazon*. Eisen wird mit Citrat komplex gebunden. — *Arbeitsweise.* 1 g Probe wird in einem Gemisch von 25 ml Schwefelsäure (1 + 9) und 15 ml Salpetersäure (1 + 9) gelöst. Nach Verkochen der Stickoxyde filtriert man in einen 100 ml-Meßkolben und füllt mit Wasser zur Marke auf. Einen aliquoten Teil von 5 ml versetzt man im 50 ml-Meßkolben mit 10 ml Citratlösung (75 g Citronensäure werden in 100 ml dest. Wasser gelöst, mit 95 ml konz. Ammoniak versetzt und zu 250 ml verdünnt), gibt 1 Tropfen 0,1%ige Neutralrotlösung zu, neutralisiert mit Ammoniak bis zum Umschlag nach Gelb und gibt dann noch 2—3 Tropfen im Überschuß hinzu. Nach Zugabe von 5 ml Reagenslösung (0,5 g Bis-cyclohexanonoxalyldihydrazon werden in 100 ml 50%igem Äthanol in der Hitze gelöst. Die Reagenslösung ist 3—4 Monate haltbar) füllt man nach 2 min mit dest. Wasser zur Marke auf und photometriert die blaue Lösung bei 595 mμ gegen eine Kompensationslösung, die man aus weiteren 5 ml der Auffüllung in anologer Weise, jedoch ohne Reagenszusatz, bereitet hat. — In Schwefel- und Salpetersäure unlösliche Stähle werden mit Königswasser aufgeschlossen und mit Perchlorsäure bis zum Rauchen erhitzt. Nach dem Verdünnen und Filtrieren arbeitet man in der beschriebenen Weise weiter. — Anwesenheit von Mangan, Vanadium, Titan, Molybdän, Wolfram, Niob, Tantal, Chrom(VI), Nitrat, Sulfat, Chlorid, Phosphat und Perchlorat ist ohne störenden Einfluß. Chrom(III)-ionen ergeben einen störenden Niederschlag; sie müssen zu Chromat oxydiert werden. Größere Mengen Nickel und Kobalt bedingen negative Fehler. 9 Beleganalysen von Eisen und legierten Stählen zeigen bei Kupfergehalten von 0,092—0,254% eine mittlere Abweichung von 0,005%. H. Garschagen

Eine Methode zur Schnellbestimmung von Carbiden gibt A. N. Tananajeva[3] an. Die Stähle werden elektrolytisch gelöst, Metalle und Carbide dabei getrennt und dann nach den üblichen Methoden bestimmt. — *Analysengang.* Auf die von Zunder, Farbe und Fett gereinigte Oberfläche des Metalls wird mit einer Metallwalze Paraffin oder eine Mischung aus Paraffin und Wachs (1 : 1) dicht anliegend aufgebracht und eine Vertiefung von 0,5—0,8 ml Inhalt und etwa 1,5 cm^2 Fläche gebildet. Man reinigt den Grund der Vertiefung durch Ätzen mit Säure und gibt in die Vertiefung 10—20 Tropfen Elektrolytlösung nach N. M. Popova[4], jedoch mit der erhöhten Citronensäurekonzentration von 5 g auf 100 ml 1 n KCl-Lösung. Man schließt als Elektrode eine Platinspirale an den negativen Pol, die Metallprobe an den positiven Pol einer Stromquelle von 4,5 V und 1,5 A an. Man elektrolysiert etwa 30 min bei einer Stromdichte von 0,02—0,03 A/cm^2. Dabei nimmt der p_H-Wert der Lösung von

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 268—270 (1957). Central Inst. Ind. Res., Oslo (Norwegen).

[2] Svensk Papperstidn. **55**, 212 (1952).

[3] Zavodskaja Laborat. **23**, 522—527 (1957) [Russisch]. Polytechn. Inst. Uralsk.

[4] Zavodskaja Laborat. **11**, 10, 887 (1945).

2 auf 5 zu. Die auf der Kathode abgeschiedenen Metalle werden in Salpetersäure (1 : 1) gelöst, die Lösung wird in einen 10 ml-Zylinder gespült. Zu dieser Lösung kommt die Elektrolytlösung, die man mit einem Glasröhrchen vorsichtig, ohne die Carbide aufzurühren, auf ein kleines Filter (⌀ 2,5 cm) aufbringt. Durch Ausspülen der Vertiefung mit Wasser werden die Carbide von der Lösung befreit, worauf man die Carbide selbst mit 5 Tropfen Wasser oder, falls sie trüb durchlaufen, mit 5 Tr. 1%iger Ammoniumnitratlösung auf das Filter bringt. Man wäscht die Vertiefung noch einige Male mit Wasser oder Elektrolytlösung und den Carbidniederschlag noch dreimal mit Wasser. Man erhält so die Metallgrundlösung, deren Volumen gewöhnlich etwa 4—6 ml beträgt. Der Grund der Vertiefung wird zunächst mit feuchten Stückchen, zuletzt mit einem trockenen Stück Filtrierpapier gerieben, bis das Papier sauber bleibt und der Grund glänzt. Alle Filterstücke und das Filter mit dem Carbidniederschlag werden in einem Platinschiffchen verbrannt. Die Asche wird mit einem erbsengroßen Stück Kaliumpyrosulfat bis zu ruhigem Fluß geschmolzen. Die Schmelze wird in Wasser gelöst und in einen zweiten 10 ml-Zylinder gebracht; man erhält so etwa 2,5—5 ml Carbidlösung. Zur Analyse verdünnt man zweckmäßig Grund- und Carbidlösung der Carbidmenge im Stahl entsprechend: ist die Carbidphase größer als 10%, verdünnt man die Grundlösung auf 5—6 ml, die Carbidlösung auf 10 ml, ist sie kleiner als 4%, verdünnt man die Grundlösung auf 10 ml, die Carbidlösung auf 3—4 ml. In aliquoten Teilen der Lösungen (meist 1 ml) werden die einzelnen Elemente bestimmt. Die Methode liefert unmittelbar die Verteilung der Elemente in der Carbid- und in der Metallphase. Die Resultate nach verschiedenen Carbidbestimmungsverfahren werden verglichen, die Anwendung der Methode auf mehrere Stahlsorten und verschieden gehärtete Stähle wird beschrieben. W. Böhm

Über eine Methode zur Bestimmung des Anatas- und Rutilgehaltes in Titandioxyd mittels Röntgenstrahlbeugung berichten R. A. Spurr und H. Myers[1]. Mit einem Norelco Röntgendiffraktometer messen sie die Intensitäten der intensivsten Beugungsmaxima für die Wellenlänge der Kupfer-Kα-Linie die bei 12,68° (Anatas) und 13,73° (Rutil) liegen. Sie arbeiten mit einer Spannung von 35 kV und einem Heizstrom von 25 mA. Die Registriergeschwindigkeit beträgt 0,25°/min. Zwei Proben A und B, deren Totalgehalt an Titandioxyd bekannt ist und die überwiegend aus Anatas (A) bzw. Rutil (R) bestehen, werden in bestimmten Gewichtsverhältnissen gemischt und das Intensitätsverhältnis der beiden Beugungsmaxima gemessen. Das Intensitätsverhältnis ist dem Gewichtsverhältnis von Rutil und Anatas proportional $W_A/W_R = K \cdot I_A/I_R$. Da die beiden Proben A und B jedoch jeweils geringe Gehalte der anderen Modifikation enthalten, ist nicht das wahre Gewichtsverhältnis, sondern nur das Mischungsverhältnis bekannt. Es wird theoretisch abgeleitet und experimentell verifiziert, daß für Mischungsverhältnisse, bei denen entweder der Anteil der Probe A an Rutil oder der Probe B an Anatas vernachlässigt werden kann, das gemessene Intensitätsverhältnis dem Mischungsverhältnis linear proportional ist. Aus den Steilheiten dieser beiden Geraden und ihren Achsenabschnitten lassen sich die Gehalte der Proben A und B an Anatas und Rutil und die Proportionalitätskonstanten K für die jeweiligen Bereiche bestimmen. Mit diesen Größen läßt sich dann für den Gewichtsanteil von Anatas im Titandioxyd die Beziehung: $X_A = \frac{1}{1 + 1/K \cdot I_R/I_A}$ herleiten, wobei gegebenenfalls die Variation von K mit der Konzentration vernachlässigt werden kann. Nach dieser Methode erzielten die Verfasser bei 18 Bestimmungen eine Standardabweichung von 2%. Sie halten einen mittleren Fehler von 3—4% für möglich. F. Rosendahl

[1] Analyt. Chemistry **29**, 760—762 (1957). Hughes Res. Labs., Culver City, Calif.

Zur Bestimmung kleinster Mengen Kalium in den als chemische Reagentien dienenden Natriumsalzen haben W. K. KINGSLEY, G. E. WOLF und W. E. WOLFRAM[1] die turbidimetrische Natriumkobalt(III)-nitritmethode[2] mit der gravimetrischen Natriumtetraphenyloboratmethode verglichen. Die Verff. empfehlen das zweite Verfahren, weil dessen Resultate im Gegensatz zum ersten durch Natrium nicht merklich beeinflußt werden und weil mit den Ergebnissen der Flammenphotometrie gute Übereinstimmung erzielt wird. Die Versuche beziehen sich auf sieben Natriumsalze (Acetat, Hydrogencarbonat, Carbonat, Chlorid, Nitrit, Nitrat) und auf Natriumhydroxyd mit Kaliumgehalten von 0,001—0,01%. — *Arbeitsweise.* Man löst 10 g der Reagensprobe in möglichst wenig Wasser, gibt 10 ml Salzsäure zu und verdampft zur Trockne. Der Rückstand wird in 10 ml Salzsäure (1:1) gelöst, die Lösung erneut zur Trockne verdampft und der Eindampfrückstand mit 25 ml Wasser aufgenommen. Die erhaltene Lösung wird auf 100 ml verdünnt und unter ständigem Rühren mit 2 ml Essigsäure (1:1) und 25 ml Fällungsreagens versetzt (man löst 1,2 g Natriumtetraphenyloborat in 100 ml Wasser, schüttelt die Lösung 5 min mit alkalifreiem Aluminiumoxyd und filtriert). Man läßt das Reaktionsgemisch 1 Std stehen. Der Niederschlag wird abfiltriert (Glasfiltertiegel), 3 mal mit je 5 ml Waschflüssigkeit (das Fällungsreagens wird mit Wasser im Verhältnis 1:10 verdünnt) gewaschen und bei 110° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

K. MACHNER

Mit der Bestimmung geringer Mengen Bor (10 μg) in Fluoriden befassen sich W. J. ROSS, A. S. MEYER jr. und J. C. WHITE[3]. Die Probe wird in einer Mischung aus Aluminiumchlorid und Salzsäure gelöst. Nach dem Verdünnen mit dem gleichen Volumen Äthanol wird mit Äther ausgeschüttelt und das Bor in der ätherischen Phase nach Zugabe von Carminsäure spektrophotometrisch ermittelt. Der Verteilungskoeffizient C_O/C_A (Konzentration in der organischen Phase/Konzentration in der wäßrigen Phase) beträgt zwischen 13 und 28° C 0,59 $\pm$ 0,02. — *Ausführung.* Zur Einwaage mit weniger als 500 μg B gibt man 15 g $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$, 20 ml Wasser und 10 ml 12 n Salzsäure. Man löst unter Rühren, fügt 30 ml Äthanol und 60 ml Äther hinzu und schüttelt 5 min. 25 ml der Ätherschicht pipettiert man in 5 ml Wasser, dampft auf dem Wasserbad auf 2—4 ml ein, verdünnt mit Wasser im Meßzylinder auf 10 ml, versetzt 2 ml davon mit 2 Tr. 12 n Salzsäure, 10 ml 18 m Schwefelsäure und nach dem Abkühlen mit 10 ml Carminsäurelösung (138 mg in 150 ml 18 m Schwefelsäure) und rührt 1 min. Nach 45 min, wenn die Farbe entwickelt ist, rührt man wieder 15 sec und mißt anschließend die Lichtabsorption in einer 1 cm-Quarzzelle bei 585 mμ gegen eine Lösung der Reagentien als Vergleichsflüssigkeit. Die Werte entnimmt man einer Eichkurve. — Die Analyse wird in borfreien Geräten durchgeführt.

G. DENK

Zur Trennung und Erkennung der zahlreichen verschiedenartigen Verbindungen in Sulfitablauge wenden A. C. SHAW und M. DIGNAM[4] eine Reihe von bekannten älteren und neueren Verfahren an. Sie teilen zuerst durch Dialyse die niedermolekularen Anteile von hochmolekularen Anteilen, fällen die in das Dialysat übergegangenen Substanzen soweit möglich mit Äthanol, trennen die äthanol- und die wasserlöslichen Verbindungen durch Chromatographie in neutraler oder saurer Lösung mittels Cellulosesäulen und auf Papier und identifizieren sie wenigstens nach der Stoffklasse (bei den Phenolen) durch bekannte Reagentien. Die in Sulfitablauge

[1] Analyt. Chemistry **29**, 939—941 (1957). J. T. Baker Chemical Co., Phillipsburg, N. J. (USA).

[2] Amer. chem. Society, Reagent Chemicals, ACS Specifications (1955).

[3] Analyt. Chemistry **29**, 810—814 (1957). National Lab. Oak Ridge, Tenn. (USA).

[4] Canad. J. Chem. **35**, 322—332 (1957) Ontario Res. Foundation, Toronto (Canada).

vorkommenden freien Monosaccharide sind auch leicht im einzelnen zu erkennen. Schwierigkeiten bestehen aber immer noch bei der Zuordnung der Phenole und vor allem der Ligninsulfonsäuren und der Ligninkohlenhydratverbindungen.

F. Neumann

Zur Halbmikrobestimmung von Bleigehalten von 0,1—5% in Gummi und seinen Zusatzstoffen, z. B. Zinkoxyd, wendet K. E. Kress[1] ein früher von ihm ausgearbeitetes spektrophotometrisches Verfahren[2] an, welches auf dem hohen und spitzen Absorptionsmaximum der Bleichloridsalzsäure-Komplexverbindung bei 270 mμ beruht. Fehler durch die fast linear nach kürzeren Wellenlängen ansteigende Absorption der meisten anderen Metalle, insbesondere Eisen, werden rechnerisch als Untergrundabsorption unter Mitbenutzung der Absorptionswerte bei 250 und 289 mμ ausgeschaltet. Übermäßige Eisenmengen (erkennbar an starker Gelbfärbung der salzsauren Analysenlösung) werden zweckmäßigerweise vorher durch Ätherextraktion entfernt. Kupfer, welches in der Nähe von 270 mμ ein breites, wenn auch wesentlich niedrigeres Absorptionsmaximum als das Blei besitzt, sollte in weniger als $^1/_{10}$ der Bleimenge zugegen sein. Da die Höhe des Absorptionsmaximums der komplexen Bleiverbindung von der HCl-Konzentration abhängt, ist die vorgeschriebene Konzentration genau einzuhalten. — *Arbeitsweise bei Gummi.* 1—10 mg zerriebener Gummi (bei einem Bleigehalt unter 1% auch mehr) wird 10 min bei 550° C, danach noch 1—2 min bei 900° C verbrannt, die Asche in 2 ml Salzsäure (1: 1, 18—19% HCl) gelöst und mit ebensolcher Salzsäure soweit verdünnt, daß die Absorption bei 270 mμ den Wert 1,8 nicht übersteigt. Auf nassem Wege verascht man den Gummi mit 3—5 Tropfen Perchlorsäure und 1 ml konz. Salpetersäure und nimmt den Eindampfrückstand ebenfalls in Salzsäure (1 : 1) auf. *Anorganische Gummizusatzstoffe* wie Zinkoxyd löst man in möglichst wenig konz. Salzsäure, verdünnt mit Wasser auf 5 ml und gibt 5 ml konz. Salzsäure hinzu. Man mißt die Absorptionen (A) bei 250, 270 und 289 mμ und berechnet nach den folgenden Formeln erst die von der Untergrundabsorption bereinigte Absorption der Probelösung bei 270 mμ (= ΔA^s_{270}) und danach den Bleigehalt:

$$\Delta A^s_{270} = (A_{270} - A_{289}) - {}^1/_2(A_{250} - A_{289}),$$
$$\% \text{ Blei} = \Delta A^s_{270} \times 100/\Delta a^{Pb}_{270} \times c(\text{mg/ml})$$

(Δa^{Pb}_{270} = Differenz der Absorptionskoeffizienten von reiner Bleieichlösung in Salzsäure zwischen 270 und 289 mμ). F. Neumann

Zur Bestimmung von Acetylgruppen in Pektinen und in acetylierten polymeren Kohlenhydraten setzen E. A. McComb und R. M. McCready[3] die betreffenden Stoffe mit alkalischer Hydroxylaminlösung um. Die gebildeten Pektinhydroxamsäuren geben mit Fe^{3+} einen unlöslichen roten Komplex, während die Acethydroxamsäure aus den sekundären Acetylgruppen des Pektins einen löslichen roten Komplex bildet, der zur colorimetrischen Bestimmung der Acetylgruppen dient. *Ausführung. Acetylbestimmung in Pektinsubstanzen.* Zu 1 ml Natronlauge (9,4 g NaOH/100 ml Wasser) und 1 ml Hydroxylaminlösung (3,75 g Hydroxylaminhydrochlorid/100 ml Wasser) werden unter Schütteln 5 ml einer Probenlösung gegeben, die 100—450 μg Acetyl enthalten soll. Nach 5 min werden 5 ml verdünnte Perchlorsäurelösung hinzugefügt (35,2 ml gekühlte 70%ige Perchlorsäure, mit gekühltem, reinem Methanol auf 500 ml aufgefüllt). Das Gemisch wird mit einer Eisen(III)-perchloratlösung (siehe unten), die man in kleinen Portionen unter Um-

[1] Analyt. Chemistry **29**, 803—807 (1957). The Firestone Tire & Rubber Co., Akron, Ohio (USA).

[2] Kress, K. E.: Analyt. Chemistry **27**, 1618 (1955); vgl. diese Z. **153**, 63 (1956).

[3] Analyt. Chemistry **29**, 819—821 (1957). Dptm. Agric., Albany, Calif. (USA).

schütteln zusetzt, auf 25 ml aufgefüllt. Die Perchlorsäure dient zum restlosen Ausfällen des Pektinhydroxamsäure-Eisen(III)-komplexes. Pektinsäure bildet ein unlösliches Eisen(III)-pektinat. Nach 5 min wird der gebildete Niederschlag durch Whatman-Papier Nr. 12 abfiltriert. Die Farbintensität des Filtrats bleibt 2 Std unverändert, sie wird bei 520 mμ gemessen. Die Farbtiefe ist bis zu 420 μg Acetyl/5 ml Probe der Konzentration proportional. *Zur Analyse acetylierter polymerer Kohlenhydrate* wird eine Probe, die 2—11 mg Acetyl enthalten soll, unter Rühren mit 25 ml der Hydroxylaminlösung versetzt, anschließend werden innerhalb von 15 min tropfenweise 25 ml der Natronlauge zugefügt. Man rührt weiter bis das Kohlenhydrat gelöst ist. 2 ml davon werden mit 5 ml Wasser und 5 ml der methanolischen Perchlorsäure versetzt und mit der Eisenperchloratlösung langsam auf 25 ml aufgefüllt. Nach 5 min wird die Färbung gemessen. — Die Methode hat bis zu 450 μg Acetyl/Probe eine Genauigkeit von $\pm$ 2%. — *Eisen(III)-perchloratlösung.* 1,93 g $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ werden in 5 ml konzentrierter Salzsäure gelöst und mit 5 ml 70%iger Perchlorsäure versetzt. Die Lösung wird vorsichtig bis fast zur Trockne eingedampft und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Sie ist im Eisschrank 1 Monat haltbar. 60 ml davon werden mit 8,3 ml 70%iger Perchlorsäure versetzt, eisgekühlt und mit kaltem, reinem Methanol auf 500 ml aufgefüllt. Diese Lösung ist eine Woche bei Zimmertemperatur haltbar. EVA NEUHAUS

Den Acetylgehalt von Celluloseacetaten kann man nach J. A. MITCHELL, C. D. BOCKMAN jr. und A. V. LEE[1] ebenso genau, aber schneller als nach chemischen Methoden durch Spektroskopie im nahen Infrarot bestimmen. Das dem Verfahren zugrunde liegende Absorptionsmaximum bei 1445 mμ rührt von den restlichen freien Hydroxylgruppen der Cellulose her. Es ändert sich verkehrt zum Acetylgehalt. Zur praktischen Durchführung trocknet man die Präparate zunächst 2 Std bei 105° C, wägt 1,25 g in 60 ml fassende Schliffkolben ein, trocknet nochmals 30 min bei 105° C, löst in 25 ml Pyrrol, temperiert auf 25° C und mißt in einer 5 cm-Küvette die Absorption bei 1445 mμ gegen eine Vergleichsküvette mit Pyrrol, welches 5% Tetrachlorkohlenstoff enthält. Es lassen sich Acetylgehalte von 35—45% mit einem Fehler von etwa $\pm$ 0,5% bestimmen. Gegenüber der Methode der alkalischen Verseifung (Eberstadt) und der Carbanilierungsmethode (Umsetzung der freien OH-Gruppen mit Phenylisocyanat) von C. J. MALM, L. J. TANGHE, B. C. LAIRD und G. D. SMITH[2] ergibt die Infrarotspektroskopie geringfügig abweichende Werte, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß die Absorptionsbeiträge der einzelnen Hydroxylgruppen je nach ihrer Stellung im Glucosebaustein der Cellusose etwas verschieden sind. F. NEUMANN

Die Infrarotspektroskopie von Polyisoprenen (in synthetischem „Natur"-Kautschuk) vermittelt nach J. L. BINDER und H. C. RANSAW[3] näheren Einblick in die Bindungsverhältnisse. Wie bei Hevea und Balata ermöglichen Absorptionsmessungen bei 8,84 und 8,68 μ die Bestimmung des Verhältnisses von cis-1,4- zu trans-1,4-Bindungen. Außer den 1,4-Additionen finden bei der künstlichen Isoprenpolymerisation aber auch noch 1,2- und 3,4-Additionen statt, welche zu Absorptionen bei 10,98 und 11,25 μ führen. Eichsubstanzen hierfür sind 3-Methyl-1-penten und 2-Methyl-1-penten. Als Lösungsmittel eignet sich wie bei den Naturprodukten Schwefelkohlenstoff. Wegen Auswertung der Messungen muß auf das Original verwiesen werden. F. NEUMANN

[1] Analyt. Chemistry **29**, 499—502 (1957). Eastman Co., Kingsport, Tenn. (USA).
[2] Analyt. Chemistry **26**, 188 (1954); vgl. diese Z. **147**, 393 (1955).
[3] Analyt. Chemistry **29**, 503—508 (1957). Firestone Tire & Rubber Co., Akron, Ohio (USA).

Die Carboxylendgruppen von Polyestern (zur Ermittlung von deren Durchschnittsmolekulargewicht) bestimmt man nach P. Fijolka, I. Lenz und F. Runge[1] am genauesten durch potentiometrische Titration mit 0,05—0,01 n Natriumalkoholatlösung. Man löst dazu 0,1—1,0 g Substanz in 25—30 ml absolut trockenem Aceton, Cyclohexanon, Benzol oder Chloroform unter Zusatz von 12,5—15 ml absol. Äthanol und titriert mit Magnetrührung unter Luftausschluß, um Hydrolyse mit Bildung neuer Endgruppen zu vermeiden. Als Elektroden dienen kugelförmige Glaselektroden von niedriger Ohmzahl oder Wismutelektroden, als Bezugselektroden Kalomel-, Quecksilber(I)-bromid- oder ebenfalls Wismutelektroden. — Enthält ein Polyester noch etwas von der ihm zugrunde liegenden freien Dicarbonsäure, so läßt sich diese vor den Carboxylendgruppen titrieren, sofern die Dissoziationskonstanten genügend verschieden sind wie z. B. im Falle von Polymaleinatester und freier Maleinsäure, nicht jedoch bei Polyadipinsäureester und Adipinsäure. — Die potentiometrische Endgruppenbestimmung ist gut brauchbar bis herab zu etwa 0,15% COOH entsprechend einem Molekulargewicht von durchschnittlich 30000. Die Fehlergrenze beträgt 3%. F. Neumann

Um kleine Mengen (unter 0,5%) Isocyanat in Polymerisaten auf Urethanbasis nachzuweisen und quantitativ zu bestimmen, hat K. A. Kubitz[2] colorimetrische Verfahren ausgearbeitet, welche auf der Reaktion von Isocyanat mit einem Amin und von diesem mit Malachitgrün beruhen. *Bei der quantitativen Methode* wird das Isocyanat mit überschüssigem n-Butylamin umgesetzt und der Aminüberschuß durch die Farbschwächung gemessen, die er in einer eingestellten Malachitgrünlösung hervorruft. Von dem über festem KOH destillierten n-Butylamin (Kp 76—78° C) werden 1,0—1,2 Millimol in 1 Liter mit Na getrocknetem und destilliertem Tetrahydrofuran (Peroxydgehalt unter 5 mg O/kg) gelöst. Den genauen Amingehalt ermittelt man nach 3tägigem Stehen durch Titrieren mit 0,01 n Salzsäure gegen Bromphenolblau als Indicator. Das Malachitgrünreagens bereitet man, indem man von dem aus heißem Wasser umkristallisierten oxalsauren Salz des Farbstoffs 0,45 g in 450 g Pyridin mit 0,05—0,15% Wasser auflöst. Das Reagens soll in Mischung mit Tetrahydrofuran (1 : 1) bei 1 cm Schichtdicke eine Lichtdurchlässigkeit bei 610 mμ von 25—35% gegenüber einer farbstofffreien Lösungsmittelmischung besitzen. Um eine Eichkurve herzustellen, mischt man 0—5 ml Butylaminlösung mit 5—0 ml reinem Tetrahydrofuran (Gesamtvol. stets 5 ml), fügt 5 ml Malachitgrünlösung hinzu, läßt 3 min ± 5 sec stehen und mißt in 1 cm-Küvetten die Lichtdurchlässigkeit. Zur Isocyanatbestimmung schüttelt man bei einem Gehalt von 0—0,4% Isocyanat 0,10 g Einwaage mit 15 ml Butylaminlösung auf der Maschine, wobei nach 0,5 Std 62%, nach 1,5 Std 82% und nach 3—4 Std Schütteldauer 100% des im Polymerisat enthaltenen Isocyanats reagiert haben, pipettiert 5 ml ab, vermischt mit 5 ml Malachitgrünreagens und mißt nach 3 min ± 5 sec die Durchlässigkeit bei 610 mμ. — *Zum qualitativen Nachweis von Isocyanat* benötigt man die farblose n-Butylamin-Malachitgrün-Verbindung, welche man durch Verrühren des festen oxalsauren Farbstoffsalzes mit n-Butylamin bis zur Entfärbung, Ätherextraktion im Soxhletapparat und Eindunsten des Extraktes rein und kristallisiert erhält. Das Reagens bereitet man durch Auflösen von 0,20 g Kristallen in 50 ml Isopropylbenzol und Verdünnen mit 50 ml schwerem Mineralöl. Wirft man ein Stück Polymerisat in die Lösung, so färbt sie sich in 20—30 sec grün, sofern Isocyanat vorhanden ist; andernfalls bleibt sie farblos. F. Neumann

[1] Makromolekulare Chem. **23**, 60—70 (1957). Dtsch. Akad. Wiss., Berlin, u. Univ. Halle-Wittenberg.

[2] Analyt. Chemistry **29**, 814—816 (1957). E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del. (USA).

Schaumpolsterstoffe auf Polyurethanesterbasis erleiden bei der natürlichen Alterung einen allmählichen Abbau unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Bildung von endständigen Aminogruppen. J. K. Buxbaum[1] ermittelt Menge und Struktur der verschiedenen Abbauprodukte und teilt für Prüfzwecke ein Schnellalterungsverfahren mit (Erwärmen auf 70—90° C bei 100% relativer Luftfeuchtigkeit), bei welchem dieselben Abbauvorgänge in viel kürzerer Zeit ablaufen. — Niedermolekulare Spaltstücke extrahiert man aus dem Schaumstoff mit Chloroform während 24—48 Std im Soxhletapparat und bestimmt von der gelösten Substanz den Gesamtstickstoff nach Dumas und den basischen Stickstoff durch Titration mit Perchlorsäure in Eisessig. Die Struktur ergibt sich aus dem Infrarotabsorptionsspektrum zwischen 2 und 15 μ, wobei man das Material in Form dünner Filme prüft. Die Anwesenheit aromatischer Amine erkennt man an der schnellen Rotfärbung, welche eine konzentrierte alkoholische Lösung der extrahierten Substanz mit p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid ergibt. — Den ursprünglichen Schaumstoff und den in Chlorform unlöslichen Rückstand untersucht man auf Gesamtstickstoff (Dumas) und mittels der Kaliumbromidscheibentechnik im Infrarot auf seine Struktur. Endständige Aminogruppen machen sich dadurch bemerkbar, daß ein Stück Schaumstoff unter Äthanol mit 0,1%iger Bromphenolblaulösung eine grüne bis blaue Farbe annimmt. Die höchstmögliche Kohlendioxydmenge, welche bei der Hydrolyse unter Gebrauchsbedingungen entstehen kann, ermittelt man durch eine Schnellhydrolyse von 5 g Material mit einer Mischung von 27 ml 85%iger Phosphorsäure, 3 ml konz. Salzsäure und 5 ml Wasser bei 3stündiger Erhitzungsdauer, wobei man das entweichende CO_2 in n Natronlauge auffängt und später den Alkaliüberschuß nach dem Umsetzen des entstandenen Natriumcarbonates mit Bariumchlorid zurücktitriert. An Stelle des Säuregemisches kann man auch Schwefelsäure (1 : 1) verwenden und damit 1 Std erhitzen. — Die Infrarotspektren des ursprünglichen Schaumstoffs, des Chloroformextraktes und des Extraktionsrückstandes unterscheiden sich nur wenig voneinander. F. Neumann

Den Gehalt an monomerem ε-Caprolactam und die Feuchtigkeit in *Nylon* 6 bestimmen H. H. Schenker, C. C. Casto und P. W. Mullen[2] auf physikalischem Wege, indem sie das Untersuchungsmaterial im Vakuum erhitzen, das flüchtige Caprolactam in einer Kältefalle kondensieren und seine Menge aus dem Brechungsindex der wäßrigen Lösung des Kondensates ermitteln, während sich die Feuchtigkeit als Differenz zwischen dem Gewichtsverlust der Nyloneinwaage und der Caprolactammenge ergibt. Durch zahlreiche Versuche wurden die Bedingungen ermittelt, unter denen nur das Wasser und das monomere Caprolactam flüchtig sind. — *Ausführung.* Bei einem Monomerengehalt bis zu 5% erhitzt man 10—15 g, bei höherem Gehalt 5 g Nylonfäden oder geraspelte Flocken (3 mm Korngröße) in einem großen Reagensglas (Aluminiumblock mit elektrischer Heizung) bei weniger als 20 mm Hg 1 Std (Fäden) bzw. 2 Std (Flocken) lang auf 200 $\pm$ 5° C. Die entweichenden Dämpfe gehen durch eine mit Kugelschliff auf das Reagensglas aufgesetzte und ebenfalls durch elektrische Heizung auf 225 $\pm$ 15° C gehaltene Brücke, welche wiederum durch Kugelschliff mit einer durch Eiswasser gekühlten Falle verbunden ist. (2 Abbildungen und eine ausführliche Beschreibung der zur gleichzeitigen Untersuchung mehrerer Proben eingerichteten Apparatur im Original.) Das Kondensat in der Vorlage löst man zu genau 5 ml in Wasser und ermittelt den Brechungsindex n_D der Lösung. Aus einer mit reinem

[1] Analyt. Chemistry **29**, 492—496 (1957). E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **29**, 825—829 (1957). E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del. (USA).

ε-Caprolactam in Wasser hergestellten Eichkurve entnimmt man den Caprolactamgehalt der Kondensatlösung. F. NEUMANN

Nachweis von Nervengasen durch Chemilumineszenz. Nach J. GOLDENSON[1] lassen sich die Giftgase vom Typ R(R'O)(PO)F oder $(R_2N)(R'O)(PO)CN$ durch ihre Chemilumineszenz in einer Lösung von Luminol (5-Amino-2,3-dihydro-1,4-phthalazindion) und Natriumperborat nachweisen. Bereits Mengen von 0,5 μg können auf diese Weise festgestellt werden. Zur Herstellung des Reagenses werden 0,05 g Luminol, 0,01 g Natriumperborat und 0,1 g Trinatriumphosphat (12 H_2O) in 100 ml chlorfreiem Wasser gelöst. Die Empfindlichkeit der Lösung gegenüber Chlor beträgt 0.001 μg/ml. Es genügt jedoch, dem gewöhnlichen destillierten Wasser eine geringe Menge Thiosulfat zuzusetzen, um diese Störung zu vermeiden. — *Arbeitsweise.* Zu 2,5 ml des Reagenses werden 0,5 ml einer bekannten Nervengaslösung in Isopropanol gegeben. Die blaugrüne Luminescenz wird mit einem Mikrophotometer gemessen. Nach etwa 15 sec erreicht sie ihre maximale Intensität, die dann 2 min bestehen bleibt. Die Reaktion kann auch zur quantitativen Bestimmung verwandt werden. EVA NEUHAUS

Zur photometrischen Bestimmung organischer Phosphorverbindungen beschreiben B. GEHAUF, J. EPSTEIN, G. B. WILSON, B. WITTEN, S. SASS, V. E. BAUER und W. H. C. RUEGGEBERG[2] eine Methode, die die Oxydation organischer Basen wie Benzidin durch diese Phosphorverbindungen zur Grundlage hat. Zu den untersuchten Phosphorverbindungen, die sich photometrisch nach dieser Methode bestimmen lassen, gehören die sehr hoch *toxischen Verbindungen:* $(CH_3CH_2)(CN)[N(CH_3)_2]PO$ *(Tabun),* $(CH_3)(C_3H_7O)POF$ *(Sarin), Phosphoroanhydride, Phosphorophenolate* und weitere *Phosphorohalogenide.* An Stelle des Benzidins, welches ein bei 420 mμ absorbierendes Oxydationsprodukt liefert, können auch o-Tolidin (Absorptionsmessung bei 440 mμ) oder o-Dianisidin (Messung bei 455 mμ) verwendet werden. Auch Phthalsäureanhydrid, Benzoylchlorid und Phosphoroxychlorid erzeugen eine Färbung. Anorganische Kationen stören und müssen mit „Calgon" (Hexametaphosphat) maskiert werden. Aldehyde stören, daher muß das als Lösungsmittel verwendete Aceton durch Behandlung mit Kaliumpermanganat von Aldehyden befreit werden. — *Ausführung.* Man vermischt in der angegebenen Reihenfolge in einem 10 ml-Meßkolben 2 ml der Probelösung in Isopropylalkohol mit 0,5 ml einer 2,5%igen Benzidinlösung in Aceton und 2 ml einer 0,25%igen wäßrigen Natriumperboratlösung. Die Färbung bleibt 40 min bestehen. Man photometriert bei 420 mμ.

Die Empfindlichkeit der photometrischen Bestimmung von Sarin[3] $[CH_3(C_3H_7O)POF]$, läßt sich nach Untersuchungen von B. GEHAUF und J. GOLDENSON[4] um das 50fache (Erfassungsgrenze: 0,001 μg; Grenzkonzentration: 0,05 μg Sarin/10 ml) steigern, wenn man eine *fluorimetrische* Methode verwendet. Die Verff. beschreiben die Reaktion zwischen Indol und Natriumperborat mit dem Sarin. Ein Nachteil der neuen Methode ist das rasche Erlöschen der Fluorescenz nach dem Zusammengeben der Reagentien. — *Ausführung.* Man mischt 4 ml einer acetonischen Indollösung, die 40 mg Indol enthalten, mit 5 ml einer wäßrigen

[1] Analyt. Chemistry **29**, 877—879 (1957). Warefare Labor., Army Chem. Center, Md. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **29**, 278—281 (1957). Army Chem. Center, Md. (USA).

[3] GEHAUF, B., J. EPSTEIN, G. B. WILSON, B. WITTEN, S. SASS, V. E. BAUER und W. H. C. RUEGGEBERG: Analyt. Chemistry **29**, 278 (1957); vgl. das vorstehende Ref.

[4] Analyt. Chemistry **29**, 276—278 (1957).

0,25%igen Natriumperboratlösung, fügt ein abgemessenes Volumen der Sarinlösung in Isopropylalkohol zu, bringt die Küvette in das Photofluorimeter (Coleman Electric Co., Maywood, Ill. USA) und vergleicht die Fluorescenz der Probe mit der einer Lösung, die 0,00025 mg Chinin in 1 ml 0,1 n Schwefelsäure enthält. Die Filter des Apparates (Bl und PCl) sind durchlässig für 365 mμ. K. Brodersen

Schädlingsbekämpfungsmittel. L. C. Mitchell[1] überprüfte die Empfindlichkeit des papierchromatographischen Nachweises von 40 organischen *Insecticiden, Acariciden* und *Fungiciden* mit einem wäßrigen und 3 nichtwäßrigen Lösungsmittel-Systemen. Für die Farbfleckerzeugung diente eine Lösung von Silbernitrat und 2-Phenoxy-äthanol in wäßrigem Alkohol und kräftige Bestrahlung mit ultraviolettem Licht[2]. Die Ergebnisse sind mit allen Einzelheiten in größeren Tabellen zusammengefaßt. Im allgemeinen werden befriedigende positive Reaktionen ohne Überladung des Papiers mit 5 μg oder 5 μl der Wirkstoffe erzielt. Von Dilan benötigt man jedoch 10—20 μg; Aramite und 1, 2, 4-Trichlorbenzol gaben auch bei 45 μl keinen Farbfleck.

Die papierchromatographische Methode zur Unterscheidung zwischen Lindan und technischem BHC (Benzolhexachlorid) nach L. C. Mitchell[3] wird in einer Gemeinschaftsarbeit hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit auf Spritzrückstände überprüft und als hierfür brauchbar gefunden. Über die Ergebnisse und die von den Mitarbeitern gemachten Vorschläge berichtet S. Cohen[4]. Das Analysengut (Obst und Gemüse) wird mit n-Hexan extrahiert und der Extrakt durch Sulfonierung mit rauchender Schwefelsäure und Ausschütteln mit Acetonitril[5] gereinigt. Den Rückstand aus dem Acetonitril verarbeitet man nach Mitchell[3]. Als Farbreagens wird besonders 2-Phenoxy-äthanol empfohlen. Auf Produkte mit hohem Fettgehalt ist das Verfahren in der gegenwärtigen Form nicht anwendbar.

Die Bestimmung von DDT und Lindan in Baumwoll-Bestäubungsmitteln ist nach H. C. Austin jr., F. L. Bonner und E. A. Epps jr.[6] durch Infrarot-Spektrophotometrie nach der Grundlinien-Methode[7] möglich. — *Arbeitsweise.* Man bereitet eine Standardlösung mit 62,5 mg handelsüblichem DDT und 37,5 mg techn. Lindan je ml Schwefelkohlenstoff. In jeden von sieben 50 ml-Meßkolben werden 2 g feinster Stäubeschwefel und 2,5 g Attapulgus Clay (20—60 mesh) eingewogen (Attapulgus Clay Co., Philadelphia, Pa.). Aus der Mikrobürette wird mit 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ml Standardlösung versetzt und auf 25 ml aufgefüllt. Man läßt 30 min stehen und schüttelt gelegentlich um, dann filtriert man durch einen kleinen Wattepfropfen mit einer Schicht von wasserfreiem Natriumsulfat in die 0,5 mm-Photometerküvetten aus Natriumchlorid. Für DDT wird zwischen 9 und 10,1 μ, für Lindan zwischen 14 und 15 μ registriert (jede Probe dreimal). Man mißt den DDT-Gipfel (peak) bei 9,86 μ, als Grundlinienpunkte werden 9,75 und 10,05 μ genommen.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **40**, 294—302 (1957). Food and Drug Admin., Washington 25, D. C. (USA).

[2] Mitchell, L. C., J. Assoc. off. agric. Chemists **39**, 891 (1956). Vgl. diese Z. **157**, 68 (1957).

[3] J. Assoc. off. agric. Chemists **37**, 996 (1954); vgl. diese Z. **147**, 385 (1955).

[4] J. Assoc. off. agric. Chemists **40**, 224—229 (1957). Dep. Health, Educat., Welfare, New York (USA).

[5] Jones, L. R., u. J. A. Riddick, Analyt. Chemistry **24**, 569 (1952); vgl. diese Z. **139**, 309 (1953).

[6] J. Assoc. off. agric. Chemists **40**, 286—293 (1957). Louisiana Agric. Exp. Station, Baton Rouge, La. (USA).

[7] Wright, N., Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **13**, 1 (1941).

Für Lindan liegen der Gipfel bei 14,53 μ, die Grundlinienpunkte bei 14,0 und 14,75 μ. Als Standardkurven werden die Werte der Grundliniendichte (BLD = base line density)[2] gegen die Konzentrationen von DDT bzw. Lindan in mg/25 ml Schwefelkohlenstoff aufgetragen. Die Probemengen wählt man so, daß der DDT-Gehalt etwa 200 mg, der Lindangehalt etwa 120 mg beträgt. Man übergießt die Einwaagen in 50 ml-Kolben mit 25 ml Schwefelkohlenstoff und behandelt wie die Standardproben. — Das Verfahren ist wegen seiner Einfachheit und Schnelligkeit besonders für Reihenuntersuchungen geeignet. Die Genauigkeit ist derjenigen anderer Methoden vergleichbar. W. Fischer

Der Gehalt eines Insecticids an zwei chlorierten Kohlenwasserstoffen mit unterschiedlichem Chlorgehalt, z. B. DDT und Toxaphen läßt sich nach D. P. Johnson[1] in bezug auf jede dieser Komponenten so bestimmen, daß man einerseits den Chlorgehalt der Probe, andererseits den Gehalt an ätherlöslichem Extrakt ermittelt und daraus den Gehalt an DDT bzw. Toxaphen berechnet. — *Arbeitsweise.* Eine Einwaage der Probe, die etwa 0,1—0,2 g DDT und Toxaphen enthalten soll, wird im Soxhletapparat mit peroxydfreiem Äther extrahiert. Der Extrakt wird in einen 125 ml-Erlenmeyer-Kolben übergeführt, zur Trockne eingedampft und gewogen. Zur Ermittlung von vielleicht anwesendem Schwefel, der z. T. ebenfalls in den Extrakt übergeht, wird der Eindampfrückstand mit 10 ml Aceton. das mit Schwefel gesättigt ist, einige Minuten geschüttelt, wobei DDT und Toxaphen in Lösung gehen, während vorhandener Schwefel im Rückstand verbleibt. Man filtriert durch einen gewogenen Goochtiegel, trocknet bei 75° C und wägt. Das Gewicht des Rückstandes wird vom Extraktgewicht abgezogen. Der Rest dividiert durch die Einwaage ergibt die Prozente Extrakt (= % Toxaphen + % DDT). Weiterhin wird der Gesamtchlorgehalt der Probe mit einer neuen Einwaage bestimmt. — *Berechnung.* (% Chlor in der Probe/% Extrakt) × 100 = % Chlor im Extrakt. % Extrakt × (% Chlor im Extrakt — 50,00)/(67,00 — 50,00) = % Toxaphen. % Extrakt — % Toxaphen = % DDT. Hierbei sind 50,00 bzw. 67,00 die prozentualen Chlorgehalte von DDT bzw. Toxaphen. Durch Einsetzen der entsprechenden Chlorgehalte läßt sich das Verfahren auch auf andere chlorierte Kohlenwasserstoffe anwenden. G. Kainz

Den chemisch-toxikologischen Nachweis von E 605 „Bayer" sowie anderer Insecticide der Thiophosphorsäure-Reihe behandeln in einer umfangreichen Arbeit H. Kaiser und Th. Haag[2] im Anschluß an frühere Veröffentlichungen[3]. Nach einer kritischen Besprechung der bisher bekannten Isolierungs- und Bestimmungsmethoden vor und nach Körperpassage beschreiben Verff. ein quantitatives colorimetrisches Verfahren, das die Ermittlung von E 605 in Mengen von 20—200 μg in 50 ml nach Extraktion mit Benzol als Azofarbstoff gestattet. Ebenso wird ein papierchromatographisches Verfahren mitgeteilt, dessen Erfassungsgrenze 50μg für E 605 und 0,5 μg für p-Nitrophenol beträgt. Schließlich berichten Verff. über einige forensische Untersuchungen von exhumiertem Organmaterial und weisen ferner nach, daß die früher vermutete Isomerisierung von E 605 nach seiner Resorption nicht stattfindet. Die Arbeit enthält ausführliche experimentelle Angaben sowie zahlreiche Literaturzitate. K. Söllner

Zur colorimetrischen Bestimmung kleiner Mengen von Aziden, besonders in *Initialzündgemischen,* säuern Ch. E. Roberson und C. M. Austin[4] die Lösung der

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **39**, 1017 (1956). Dptm. Agric., Raleigh, N. C. (USA).

[2] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **61**, 542—597 (1956). Katharinenhospital-Apotheke, Stuttgart.

[3] Kaiser, H., u. Mitarb., vgl. u. a. Z. **148**, 399 (1955/56); **149**, 399 (1956) und die dort angegebene weitere Literatur.

[4] Analyt. Chemistry **29**, 854—855 (1957). Nav. Ammunition Depot, Crane, Ind.

Substanz mit Schwefelsäure an, destillieren die freigewordene Stickstoffwasserstoffsäure in eine saure Eisen(III)-nitratlösung und messen die Extinktion der entstehenden rotbraunen Eisenazidlösung bei 460 mμ. Das Beersche Gesetz gilt für Mengen von 0,5—4 mg N_3^--Ionen/50 ml. Die relativen Fehler betragen etwa ± 4%. Durch Cyanate und Rhodanide wird die Bestimmung gestört; Thiosulfate, Sulfite und Sulfide werden mit H_2O_2 oxydiert. — *Ausführung.* Die Probe (mit 0,5—4 mg Azid) versetzt man mit so viel Wasser, daß der Destillationskolben etwa halb gefüllt ist, gibt 2 Tr. 2%ige Natronlauge und 0,3 ml Perhydrol hinzu und kocht 1 min. Dann kühlt man auf 25° C ab, fügt 0,6 ml Schwefelsäure (1 : 4) hinzu und destilliert in 20 ml der eisgekühlten Reagenslösung (2 g Eisen(III)-nitrat + 5 ml konz. Salpetersäure im Liter), die sich in einem 50 ml-Meßkolben befindet. Wenn die erste rotbraune Färbung von Eisenazid auftritt, destilliert man noch 3,5 min weiter. Dann verdünnt man bei 25° C zur Marke und mißt die Lichtabsorption bei 460 mμ (25 ± 1° C) gegen ein Gemisch von 20 ml Reagenslösung + 30 ml Wasser. Die Farbe ist bei Verhinderung von Luftzutritt mindestens 1 Std stabil. Mit Natriumazidlösungen wird (am besten für jede neue Reagenslösung) eine Eichkurve aufgestellt. G. Denk

Zur quantitativen Bestimmung der Küpenfarbstoffe auf der Faser hat L. M. Golomb[1] Versuche durchgeführt, bei denen 5 cm² große Mitkalproben mit aufgedruckten Küpenfarbstoffen, und zwar 8 Polycycloketonfarbstoffen, 6 Thioindigoiden und Bromindigo, der Auflösung ohne Zerstörung des Gewebes unterworfen wurden. Zu diesem Zweck wurden die Proben mit 30 ml Lösungsmittel zunächst 30 min bei 20—25° C, dann 30—45 min bei 70—75° C bearbeitet, falls nötig noch mit frischer Lösung. Abschließend wurde der Entfärbungsgrad festgestellt. Das Lösungsmittel bestand aus 300 ml organischem Lösungsmittel, 5 g NaOH (100%ig), 10 g Dithionit, 5 g Präparat „OP—10" und dest. Wasser bis zum Liter. — Als organische Lösungsmittel wurden hierbei verwendet: Glycerin und Äthylenglykol, sie lösen partiell die Küpenfarbstoffe; Triäthanolamin begünstigt die Entfernung der Farbstoffe, ist jedoch nicht zur colorimetrischen Bestimmung verwenbdar, da die Lösungen sich von selber in vielen Fällen entfärben; Äthylcellosolve (Äthylenglykolmonoäthyläther) und Triäthylenglykol erwiesen sich als nahezu gleichwertig; die erhaltenen Lösungen des Leukofarbstoffes sind stabil und daher leicht zu colorimetrieren. Einzig Thioindigoschwarz ließ sich vom Gewebe nicht völlig durch Triäthylenglykol, besser durch Äthylcellosolve entfernen. — Die Leukolösungen wurden im Elektrophotocolorimeter (FEK-M) mit Lichtfilter Nr. 1 in 10 cm-Küvetten colorimetriert. — Demnach kann Äthylcellosolve meist mit Erfolg durch Triäthylenglykol bei der colorimetrischen Bestimmung ersetzt werden. A. v. Wilpert

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Die Anwendungsmöglichkeiten der Polarographie in der Pharmazie sind Gegenstand eines Übersichtsreferates von V. Volková[2], in dem sowohl die Verwendung der Polarographie als Analysen- und Prüfmethode als auch die Behandlung von Drogen, Tinkturen, Extrakten, Tabletten, Ölen, Sirupen und Salben an Beispielen erörtert werden. Ausführlich werden auch die polarographischen Aktivitäten der organischen Substanzen und deren Zusammenhang mit der Struktur der Verbindungen behandelt und an Polarogrammen direkter und indirekter Analysen erläutert. Auf die oscillographische Analyse ist ebenfalls hingewiesen. Die umfassende Übersicht stützt sich auf 69 Zitate. K. Cruse

[1] Ž. prikl. Chim. **30**, 329—332 (1957) [Russisch].

[2] Acta chim. Acad. Sci. hung. **9**, 247—263 (1956). Akad. Wiss., Prag (ČSR).

Zwei Beispiele zur Anwendung der Polarographie in der pharmazeutischen Industrie hat E. KNOBLOCH[1] beschrieben. 1. Systematisch wird die p_H-Abhängigkeit der Polarogramme von *Citral, Pseudojonon, α- und β-Jonon* und des von letztem abgeleiteten C_{14}-*Aldehyds* untersucht, also aller Verbindungen, die zur *Untersuchung der Vitamin A-Synthese* aus Citral von Belang sind. Verwendet werden Britton-Robinson-Pufferlösungen mit 40% Äthylalkohol, bei Citral mit Gelatinezusatz (0,01%). In 0,1 n Ammonchloridlösung mit 40—50% Äthylalkohol wird die Eichkurve für Citral (0,5—4 mg in 10 ml) aufgenommen, da dann Citral auch neben Pseudojonon analysierbar ist. Die Reduktionspotentiale werden in der Reihe Pseudojonon, β-Jonon, Citral, α-Jonon und C_{14}-Aldehyd so ausreichend negativer, daß trotz zum Teil schwer ablesbarer Stufenhöhen eine Analyse mit einer Genauigkeit möglich ist, die für die praktischen Anforderungen bei der Synthese ausreicht. — 2. Zur Bestimmung des synthetischen *Antibioticums Chloramphenicol* (CA) sind zur Klärung des Polarogramms[2] von CA eine Reihe substituierter Nitroverbindungen im Hinblick auf Substitutionseinflüsse polarographisch untersucht worden. Behandelt werden die Polarogramme von CA, *p-Nitrophenyl-2-amino-1,3-propandiol, α-Dichloracetamino-p-nitropropiophenon, p-Nitroacetophenon, p-Aminoacetophenon* und einiger CA-Derivate in Britton-Robinson-Pufferlösungen mit höchstens 0,005% Gelatine, da höhere Gehalte und auch Thymol als Maximumunterdrücker die Polarogramme verändern. Da Verbindungen mit der Carbonylgruppe in para-Stellung zur Nitrogruppe um 100 mV leichter reduziert werden, sind die Ketoderivate als Verunreinigung in racemischem CA bei Gehalten von weniger als 1% noch bestimmbar. Zweckmäßig wird nach der Ableitungsmethode polarographiert. Die Methode ist auch zur *Analyse von Blut und Harn* auf CA geeignet. Harn soll hierzu mit 0,5 n Ammoniumchloridlösung, Blut mit 0,5 n Natronlauge im Verhältnis 1 : 1 vermischt werden.

K. CRUSE

Über den Nachweis von Cholin durch Papierchromatographie bei einigen Arzneipflanzen berichten R. PARIS und H. MOYSE-MIGNON[3]. Das weit verbreitete Vorkommen von Cholin in der Pflanzenwelt, besonders reichlich bei den Labiaten, wird bestätigt. Verff. benutzen zu ihren Untersuchungen bekannte Methoden und weisen in folgenden Pflanzen Cholin erstmals nach: Chelidonium majus, Cola acuminata, Combretum micranthum, Cuminum Cyminum, Digitalis lutea, D. Thapsi, verschiedene Ephedra-Arten, Erythroxylon Coca, Schoenocaulon officinale und Vinva rosea.

E. MÜLLER, Würzburg

Die Beurteilung von Zahnpflegemitteln mit Hilfe der Schaumkraftzahl, wie sie von H. WEHLE[4] und von O. MEYER[5] vorgeschlagen worden ist, lehnt G. MYLIUS[6] entschieden ab, da in überwiegendem Maße schaumfreie Zahnpasten im Gebrauch sind, die nach dem angeführten Vorschlag als untauglich zu bezeichnen wären, obgleich sie sich in der Praxis als vollwertig erwiesen haben. Außerdem beanstandet Verf. das Verfahren, die Schaumkraft durch Schütteln festzustellen, da bei der Zahnpflege nur sogenannter Bürstenschaum entsteht. Für dessen Beurteilung schlägt Verf. vor, mit der auf einer feuchten Zahnbürste aufgetragenen Zahnpaste (etwa 0,7 g) auf einem 11 × 6 cm großen Riffelblech aus Aluminiumlegierung durch Bürsten Schaum zu erzeugen. Allerdings könne auch die Qualität dieses Schaumes nur subjektiv beurteilt werden.

K. SÖLLNER

---

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. **9**, 471—484 (1956). Forsch.-Inst. Pharm. Bioch., Prag.

[2] KNOBLOCH, E. u. E. SVÁTEK, Chem. Listy **49**, 37 (1955); Collect. czechoslov. chem. Commun. **20**, 1117 (1955); vgl. diese Z. **150**, 71 (1956).

[3] Ann. pharmac. franc. **14**, 464—469 (1956). Fac. de Pharm., Paris.

[4] Pharmazie **11**, 135 (1956); vgl. diese Z. **153**, 228 (1957).

[5] Pharmazie **11**, 735 (1956); vgl. diese Z. **158**, 74 (1957).

[6] Pharmazie **12**, 366—368 (1957).